

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-330297
(P2000-330297A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/32		G 0 3 F 7/32	
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
C 0 8 K 5/28		C 0 8 K 5/28	
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 31 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-66836 (P2000-66836)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成12年3月10日 (2000. 3. 10)	(72) 発明者	川門前 善洋 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平11-69112	(72) 発明者	早瀬 留美子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(32) 優先日	平成11年3月15日 (1999. 3. 15)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 感光性ポリイミド用現像液、ポリイミド膜パターン形成方法、及び電子部品

(57) 【要約】

【課題】 感光性ポリイミドの解像特性及び残膜特性を大幅に改善する現像液を提供する。

【解決手段】 25℃における水溶液中の塩基解離指数 p K b が5～8のアミン化合物の水溶液からなることを特徴とする感光性ポリイミド用現像液である。

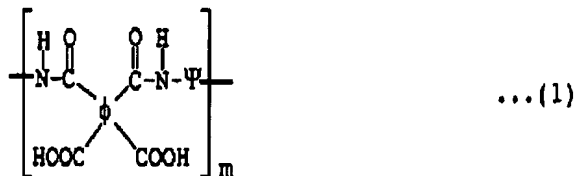
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 25℃における水溶液中の塩基解離指数 pK_b が 5～8 のアミン化合物の水溶液からなる現像液。

【請求項 2】 (I) ポリイミド前駆体と感光性溶解抑制剤を含むポジ型感光性ポリイミド溶液を基板表面に塗布し、加熱して樹脂層を形成する工程と、(II) 前記樹脂層の所望の領域を露光する工程と、(III) 前記露光後の樹脂層を、25℃における水溶液中の塩基解離指数 pK_b が 5～8 のアミン化合物の水溶液からなる現像液で現像する工程と、(IV) 前記現像後の樹脂層に熱処理を施す工程とを具備するポリイミド膜パターン形成方法。

【請求項 3】 前記ポリイミド前駆体が、下記一般式 (1) で表される反復単位を有する請求項 3 に記載のポリイミド膜パターン形成法。

【化 1】

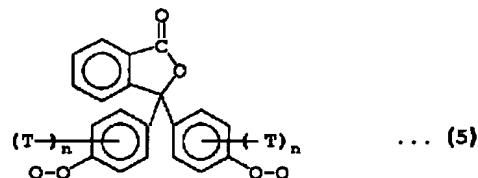
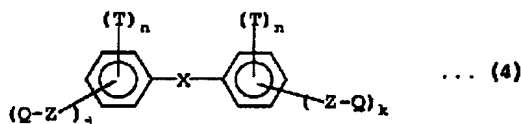
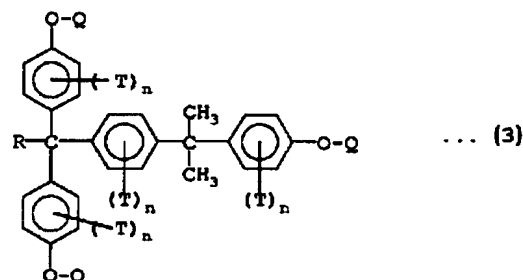
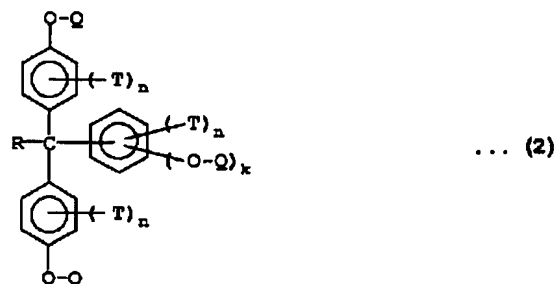


(但し、式中、

φは、置換もしくは非置換の、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基が直接または架橋基により相互に連結された化合物基からなる群より選ばれた 4 価の有機基を示す。ψは、置換もしくは非置換の、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基が直接または架橋基により相互に連結された化合物基からなる群より選ばれた 2 価の有機基を示す。mは、正の整数を示す。)

【請求項 4】 前記感光性溶解抑制剤が、下記一般式 (2)～(5) で表されるナフトキノンジアジド化合物のうち少なくとも 1 種である請求項 2 または 3 に記載のポリイミド膜パターンの形成方法。

【化 2】



(但し、式中、

Qはそれぞれ同一でも異なっても良く、水素基、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニル基または1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニル基を示し、式中の少なくとも 1 個のQは1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニル基または1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニル基である。Rはそれぞれ同一でも異なっても良く、水素基、置換もしくは非置換の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。Tはそれぞれ同一でも異なっても良く、置換もしくは非置換の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。Xはそれぞれ同一でも異なっても良く、オキシ基、チオ基、スルホニル基、カルボニル基、メチレン基、エチリデン基、2, 2-プロピリデン基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基、1-フェニル-1, 1-エチリデン基、1, 1-シクロヘキシリデン基または9, 9-フルオレニリデン基を示す。Zはそれぞれ同一でも異なっても良く、オキシ基またはイミノ基を示す。jは、0～3の整数を示し、kはそれぞれ同一でも異なっても良く 1～3の整数

を示し、 n はそれぞれ同一でも異なっても良く0～4の整数を示す。)

【請求項5】 請求項3に記載のポリイミド膜パターン形成方法により得られるポリイミド膜パターンを少なくとも絶縁部材、保護膜部材、液晶素子部材または光学素子部材として具備することを特徴とする電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁部材、保護膜部材、液晶素子部材、光学素子部材などに用いられる、感光性ポリイミドのパターン形成において、残膜特性及び解像特性を大幅に改善する感光性樹脂用の現像液に関する。また、各種電子部品の絶縁膜、保護膜、 α 線遮断膜、光導波路などに用いられる、解像性、耐熱性、密着性に優れたポリイミドパターン膜を得ることが可能なパターン形成方法に関する。また、前記パターン形成方法を用いた電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置においては、素子を外部環境の影響から保護し、その信頼性を高める目的で、素子が形成された半導体基板表面上に保護膜（パッシベーション膜）を設ける処理がなされている。一般的に、前記保護膜の材料としては、絶縁性などの電気特性、耐放射線性、環境安定性及び耐熱性に優れたポリイミド樹脂が広く用いられている。また、半導体装置の α 線遮断膜、多層配線構造素子や多層積層構造素子（マルチチップモジュール）における層間絶縁膜としても、前記特性によりポリイミド樹脂が広く使用されている。

【0003】上記のようなポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミド酸から容易に膜形成させることが可能である。即ち、先ず前記ポリアミド酸のワニス所定の表面に塗布し、これを低温加熱することによってポリアミド酸の膜を形成する。更に、この膜に対して高温加熱処理を行い、前駆体であるポリアミド酸を脱水環化反応により硬化させ、ポリイミド膜を形成する。この方法は、各種有機溶媒に不溶または難溶であり、かつ軟化点が高温で加工が困難であるポリイミド樹脂の膜を容易に形成できるため、広く行われている。

【0004】一方、半導体装置においては、多層配線構造におけるスルーホール、及び外部リードとの導通を行うためのパッド加工などが必要とされている。従って、該半導体装置において保護膜または層間絶縁膜として形成されたポリイミド膜をパターンニングすることにより、所定のパターン構造を有する穴や溝を形成することが必要とされている。

【0005】通常、ポリイミド膜のパターンニングは、フォトレジストを使用したPEP（photo engraving process）によって行われている。即ち、素子が形成された半導体基板表面上に前記方法によりポリイミド膜を形成した後、その表面上に更にフォ

トレジスト膜を設け、このフォトレジスト膜を露光・現像してレジストパターンを形成する。そして、このレジストパターンを耐エッチングマスクとして、下地のポリイミド膜の選択エッチングを行うことにより、所望のパターンを有するポリイミド保護膜または層間絶縁膜などを形成する。

【0006】しかし、上記方法によって、ポリイミド膜パターンを形成する場合、ポリイミド膜の形成とパターン形成のためのPEPとを独立した2つの工程で行うことが必要となり、多段階工程による作業の煩雑化が生じていた。

【0007】このような工程面での欠点を解消するために、PEPを使用せずにポリイミド膜のパターニングを可能にするポリイミド前駆体を含む樹脂組成物が、これまでに開示されている。

【0008】例えば、ポジ型の感光性能を有する感光性樹脂組成物として、特開昭第52-13315号公報及び特開昭第62-135824号公報にポリイミド前駆体に感光剤として α -キノンジアジド化合物を添加した組成物がそれぞれ開示されている。

【0009】これらの感光性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）に感光剤（感光性溶解抑制剤）を添加してなり、これらの感光性樹脂組成物を用いてポリイミド膜パターンを形成するには、前記感光性樹脂組成物の溶液を基板表面に塗布後乾燥して樹脂層を形成後、露光現像してパターン形成し、その後樹脂層に熱処理を行い、ポリイミド前駆体を脱水環化反応により硬化（イミド化）させる。

【0010】これらの感光性樹脂組成物は、アルカリ現像液によって現像処理ができ、従来感光性ポリイミド用のアルカリ現像液としては、フォトレジスト材料のアルカリ現像液として一般に広く使用されている無機アルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなど）及び有機アルカリ（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなど）の水溶液が用いられてきた。

【0011】これらの無機アルカリ及び有機アルカリは塩基解離指数 pK_b が4.5以下（即ちプロトン錯体の酸解離指数 pK_a が9.5以上）と塩基性が非常に強い化合物である。これらの無機アルカリ及び有機アルカリの水溶液は、感光性ポリイミドの溶解速度が非常に早いため0.05mol/L以下の希薄溶液で使用されている。

【0012】しかしながらこのような従来の感光性ポリイミド用現像液を用いると、解像特性及び残膜特性が非常に悪いという問題点があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点を鑑みて為されたものであり、感光性ポリイミドの解像特

性及び残膜特性を大幅に改善する現像液を提供することを目的とする。

【0014】また本発明は、フォトレジストを別途使用することなく、解像性及び残膜特性に優れたポリイミド膜パターンを形成することができる、パターン形成方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、25℃における水溶液中の塩基解離指数pKbが5～8のアミン化合物の水溶液からなる現像液が提供される。

【0016】また本発明によれば、25℃における水溶液中の塩基解離指数pKbが5～8の置換または非置換のN-置換イミダゾールの水溶液からなる現像液が提供される。

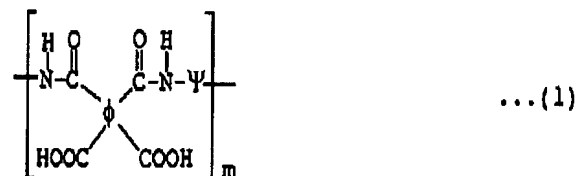
【0017】さらに本発明によれば、(I)ポリイミド前駆体と感光性溶解抑制剤とを含むポジ型感光性ポリイミド溶液を基板表面に塗布し、加熱して樹脂層を形成する工程と、(II)前記樹脂層の所望の領域を露光する工程と、(III)前記露光後の樹脂層を、25℃における水溶液中の塩基解離指数pKbが5～8のアミン化合物の水溶液からなる現像液で現像する工程と、(IV)前記現像後の樹脂層に熱処理を施す工程とを具備するポリイミド膜パターン形成方法が提供される。

【0018】本発明の現像液は、感光性ポリイミド用として好ましく用いることができる。

【0019】前記ポリイミド膜パターン形成法で用いられる前記ポリイミド前駆体は、下記一般式(1)で表される反復単位を有するポリアミド酸であることが望ましい。

【0020】

【化3】



【0021】(但し、式中、φは、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の複素環基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基が直接または架橋基により相互に連結された化合物基からなる群より選ばれた4価の有機基を示す。

【0022】ψは、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の複素環基、並びに、脂肪族炭化水素

基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基が直接または架橋基により相互に連結された化合物基からなる群より選ばれた2価の有機基を示す。

【0023】mは、正の整数を示す。）

前記ポリイミド前駆体としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、チオ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、スルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、9-フェニル-9-(トリフルオロメチル)キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物及び9, 9-ビス(トリフルオロメチル)キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種のジフタル酸二無水物誘導体を0.6モル当量以上含むテトラカルボン酸二無水物成分1.0モル当量；オキシ-3, 3'-ジアニリン、オキシ-3, 4'-ジアニリン、オキシ-4, 4'-ジアニリン、スルホニル-3, 3'-ジアニリン、スルホニル-4, 4'-ジアニリン、メチレン-3, 3'-ジアニリン、メチレン-4, 4'-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-5, 5'-ジ(2-トルイジン)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(2-アミノフェノール)から選ばれる少なくとも1種のジアニリン誘導体を0.6モル当量以上含むジアミン化合物0.8～1.2モル当量；および1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 5-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 7-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルトetraシロキサン、1, 11-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11-ドデカメチルヘキサシロキサンから選ばれる少なくとも1種のシロキサン化合物0.02～0.2モル当量を、有機溶媒中で反応させて合成したポリアミド酸であることが特に望ましい。

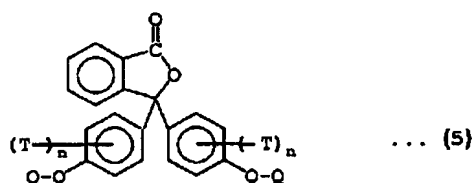
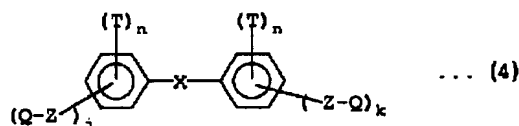
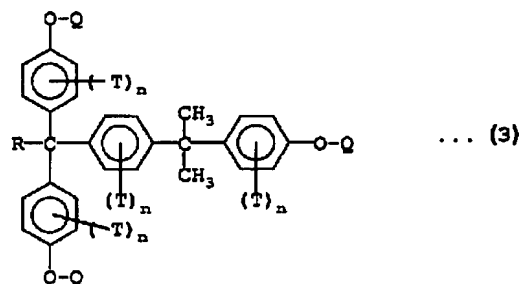
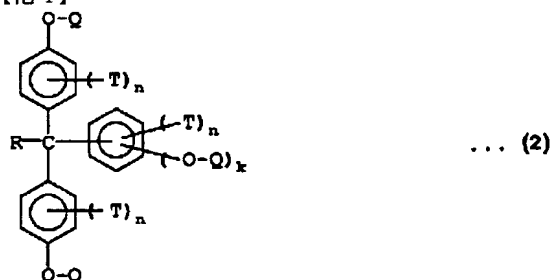
【0024】前記ポリイミド膜パターン形成法で用いられる前記感光性溶解抑制剤は、フェノール化合物または

アニリン化合物とナフトキノンジアジドスルホニクロリド化合物を反応させて得られる、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物またはナフトキノンジアジドスルホン酸アミド化合物であることが望ましい。

【0025】前記感光性溶解抑制剤としては、下記一般式(2)～(5)で表されるナフトキノンジアジド化合物のうち少なくとも1種であることが特に望ましい。

【0026】

【化4】



【0027】(但し、式中、Qはそれぞれ同一でも異なっても良く、水素基、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニル基または1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニル基を示す。ただし、式中の少なくとも1個のQは、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニル基、または1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニル基である。

【0028】Rはそれぞれ同一でも異なっても良く、水素基、置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の複素環基を示す。

【0029】Tはそれぞれ同一でも異なっても良

く、置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の複素環基を示す。

【0030】Xは、オキシ基、チオ基、スルホニル基、カルボニル基、メチレン基、エチリデン基、2, 2-プロピリデン基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基、1-フェニル-1, 1-エチリデン基、1, 1-シクロヘキシリデン基、または9, 9-フルオレニリデン基を示す。

【0031】Zは、オキシ基またはイミノ基を示す。

【0032】jは0～3の整数を示し、kはそれぞれ同一でも異なっても良く1～3の整数を示し、nはそれぞれ同一でも異なっても良く0～4の整数を示す。)また、本発明によれば、前記ポリイミド膜パターン形成方法により得られるポリイミド膜パターンを少なくとも絶縁部材、保護膜部材、液晶素子部材または光学素子部材として具備する電子部品が提供される。

【0033】本発明は、感光性ポリイミドのベースポリマーとして使用されるポリイミド前駆体(ポリアミド酸)のカルボキシル基の酸解離指数pKaが3.5～4.5と低いことに着目してなされたものである。本発明の感光性ポリイミド用現像液を用いれば、未溶解部のポリイミド前駆体(ポリアミド酸)のカルボキシル基と溶解抑制剤との相互作用を阻害せず、かつ溶解部のポリアミド酸を速やかに溶解できる。

【0034】すなわち、本発明の25℃における水溶液中の塩基解離指数pKbが5～8(プロトン錯体の酸解離指数pKaが6～9)のアミン化合物または環状アミン化合物を用いた現像液は、ポリアミド酸のカルボキシル基とナフトキノンジアジド化合物などの感光性溶解抑制剤との会合(相互作用)を阻害せずポリアミド酸と感光性溶解抑制剤の会合体を保持することができる。これと同時に、露光部において光反応により感光性溶解抑制剤が分解して溶解抑制能を失活した部分のポリアミド酸を選択的に溶解除去できるため、未溶解部でほとんど膜を侵食しないまま、溶解部を速やかに溶解除去できる。

【0035】したがって、感光性ポリイミド膜パターン形成をするにあたり、現像工程で、本発明の現像液を使用することにより、未溶解部の膜をほとんど侵食させることなく溶解部を速やかに溶解し、高解像かつ高残膜率の微細なポリイミド膜パターンを形成することができる。

【0036】尚、本発明に該当しない塩基解離指数pKbが5未満(プロトン錯体の酸解離指数pKaが9を越える)のアミン化合物を使用した現像液は、その塩基性が強すぎてポリアミド酸のカルボキシル基と感光性溶解抑制剤の相互作用を阻害してポリアミド酸と感光性溶解抑制剤との会合体を加水分解してしまう。このため、未溶解部で大きく膜を侵食してしまい、感光性ポリイミド

の解像性及び残膜特性が大幅に低下する。また、本発明に該当しない塩基解離指数 pK_b が8を越える（プロトン錯体の酸解離指数 pK_a が6未満）のアミン化合物を使用した現像液は、その塩基性が弱すぎてポリアミド酸を溶解除去することができない。このため、感光性ポリイミドのパターン形成をすることができない。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明の現像液について説明する。

【0038】本発明の感光性ポリイミド用現像液は、25℃における水溶液中の塩基解離指数 pK_b が5～8のアミン化合物の水溶液からなる。

【0039】水溶液中におけるアミン化合物Aの塩基解離定数 K_b 、アミン化合物のプロトン錯体 HA^+ の酸解離定数、および水のイオン積 K_w は、以下の関係式で表される。

【0040】

【数1】

$$K_b = \frac{[HA^+] \cdot [OH^-]}{[A]}$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A]}{[HA^+]}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = K_a \cdot K_b$$

【0041】 $[A]$: アミン化合物Aのモル濃度 ; $[HA^+]$: アミン化合物のプロトン錯体 HA^+ のモル濃度、 $[OH^-]$: 水酸化イオン OH^- のモル濃度、 $[H^+]$: 水素イオン（プロトン）のモル濃度）水溶液中におけるアミン化合物の塩基解離指数 pK_b とアミン化合物のプロトン錯体の酸解離指数 pK_a は以下の関係式で表される。

【0042】

$$\begin{aligned} pK_b &= -\log(K_b) \\ &= -\log(K_w/K_a) \\ &= -\log(K_w) - pK_a \\ (pK_a &= -\log(K_a)) \end{aligned}$$

(K_b : 塩基解離定数、 K_a : プロトン錯体の酸解離定数、 pK_a : プロトン錯体の酸解離指数 $= -\log(K_a)$ 、 K_w : 水のイオン積)

25℃の水溶液中における水のイオン積 K_w は 1×10^{-14} (mol^2/L^2) であるので、25℃における塩基解離指数 pK_b は以下のとおり表される。

【0043】 $pK_b = 14 - pK_a$

25℃における水溶液中の塩基解離指数 pK_b が5～8のアミン化合物とは、言い換えれば、25℃における水溶液中のプロトン錯体の酸解離指数 pK_a が6～9のアミン化合物である。

【0044】本発明において現像液に用いられるアミン化合物は、25℃における水溶液中の塩基解離指数 pK_b が5～8（すなわち25℃における水溶液中のプロトン錯体の酸解離指数 pK_a が6～9）のアミン化合物で

ある。特に、25℃における水溶液中の pK_b が6～7（すなわち25℃における水溶液中のプロトン錯体の pK_a が7～8）のアミン化合物が好ましい。こうしたアミン化合物を含有する現像液は、解像特性及び残膜特性がより優れているためである。

【0045】本発明に係る25℃における水溶液中の pK_b が5～8のアミン化合物とは、25℃における水溶液中の pK_b が5～8の環状アミン化合物あるいは非環状アミン化合物を示す。具体的には、置換もしくは非置換のイミダゾール、置換もしくは非置換のモルホリン、置換もしくは非置換のピロリン、置換もしくは非置換のN-(2-シアノエチル)ピペラジン、置換もしくは非置換のN-プロパルギルピペラジン、置換もしくは非置換のN-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、置換もしくは非置換の2-アミノプロピオニトリル、置換もしくは非置換のプロパギルアミン、置換もしくは非置換のトリエタノールアミン、置換もしくは非置換のジエタノールアミン、および置換もしくは非置換のトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンなどが挙げられる。

【0046】前述の環状アミン化合物または非環状アミン化合物に導入される置換基としては、例えば、下記

(A) 群の脂肪族炭化水素基、下記(B) 群の脂環式炭化水素基、下記(C) 群の芳香族炭化水素基、下記

(D) 群の複素環基、下記(a) 群の特性基、脂肪族炭化水素基を下記(a) 群の特性基で置換した置換脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基を下記(a) 群の特性基で置換した置換脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を下記(a) 群の特性基で置換した置換芳香族炭化水素基、および複素環基を下記(a) 群の特性基で置換した置換複素環基が挙げられる。

【0047】(A) 脂肪族炭化水素基

メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec.-ブチル基、tert.-ブチル基、ペンチル基、tert.-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、プロペニル基、メタリル基、クロチル基、ブテニル基、ペンテニル基、ブタジエニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、およびペンチニル基などから選ばれる少なくとも一種。

【0048】(B) 脂環式炭化水素基

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロペンタジエニル基、およびシクロヘキサジエニル基などから選ばれる少なくとも一種。

【0049】(C) 芳香族炭化水素基

ベンゼン環基、ナフタレン環基、アントラセン環基、フェナントレン環基、テトラリン環基、アズレン環基、ピ

フェニレン環基、アセナフチレン環基、アセナフテン環基、フルオレン環基、トリフェニレン環基、ピレン環基、クリセン環基、ピセン環基、ベリレン環基、ベンゾピレン環基、ルピセン環基、コロネン環基、オバレン環基、インデン環基、ペンタレン環基、ヘプタレン環基、インダセン環基、フェナレン環基、フルオランテン環基、アセフェナントリレン環基、アセアントリレン環基、ナフタセン環基、プレリアデン環基、ペンタフェン環基、ペンタセン環基、テトラフェニレン環基、ヘキサフェン環基、ヘキサセン環基、トリナフチレン環基、ヘプタフェン環基、ヘプタセン環基、およびピラントレン環基などから選ばれる少なくとも一種。

【0050】(D) 複素環基

ピロール環基、ピロリン環基、ピロリジン環基、インドール環基、イソインドール環基、インドリン環基、イソインドリン環基、インドリジン環基、カルバゾール環基、カルボリン環基、フラン環基、オキサラン環基、クマロン環基、クマラン環基、イソベンゾフラン環基、フタラン環基、ジベンゾフラン環基、チオフエン環基、チオラン環基、ベンゾチオフエン環基、ジベンゾチオフエン環基、ピラゾール環基、ピラゾリン環基、インダゾール環基、イミダゾール環基、イミダゾリン環基、イミダゾリジン環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ナフトイミダゾール環基、オキサゾール環基、オキサゾリン環基、オキサゾリジン環基、ベンゾオキサゾール環基、ベゾオキサゾリン環基、ナフトオキサゾール環基、イソオキサゾール環基、ベンゾイソオキサゾール環基、チアゾール環基、チアゾリン環基、チアゾリジン環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾチアゾリン環基、ナフトチアゾール環基、イソチアゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、トリアゾール環基、ベンゾトリアゾール環基、オキサジアゾール環基、チアジアゾール環基、ベンゾオキサジアゾール環基、ベンゾチアジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、ピペリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、アクリジン環基、フェナントリジン環基、ベンゾキノリン環基、ナフトキノリン環基、ナフチリジン環基、フェナントロリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、ピペラジン環基、フタラジン環基、キノキサリン環基、キナゾリン環基、シンノリン環基、フェナジン環基、ペリミジン環基、トリアジン環基、テトラジン環基、プテリジン環基、オキサジン環基、ベンゾオキサジン環基、フェノキサジン環基、チアジン環基、ベンゾチアジン環基、フェノチアジン環基、オキサジアジン環基、チアジアジン環基、ジオキサラン環基、ベンゾジオキサソール環基、ジオキサソリン環基、ベンゾジオキサソリン環基、ジチオラン環基、ベンゾジチオール環基、ジチアン環基、ベンゾジチアン環基、ピラン環基、クロメン環基、キサンテン環基、オキサソリン環基、クロマン環基、イソクロマン環基、トリオキサソリン環基、チアン環

基、トリチアン環基、モルホリン環基、キヌクリジン環基、セレナゾール環基、ベンゾセレナゾール環基、ナフトセレナゾール環基、テルラゾール環基、およびベンゾテルラゾール環基などから選ばれる少なくとも一種。

【0051】(a) 特性基

ジ置換アミノ基（ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ブチルメチルアミノ基、ジアミルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジキシリルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、ベンジルメチルアミノ基など）、モノ置換アミノ基（メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert.-ブチルアミノ基、アニリノ基、アニシジノ基、フェネチジノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、ピリジルアミノ基、チアゾリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ベンジリデンアミノ基など）、環状アミノ基（ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、1-ピロリル基、1-ピラゾリル基、1-イミダゾリル基、1-トリアゾリル基など）、アシルアミノ基（ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、シンナモイルアミノ基、ピリジニカルボニルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基など）、スルホニルアミノ基（メシルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、ピリジルスルホニルアミノ基、トシルアミノ基、タウリルアミノ基、トリフルオロメチルスルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、メチルスルファモイルアミノ基、スルファニルアミノ基、アセチルスルファニルアミノ基など）、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、ウレイド基、セミカルバジド基、カルバジド基、ジ置換ヒドラジノ基（ジメチルヒドラジノ基、ジフェニルヒドラジノ基、メチルフェニルヒドラジノ基など）、モノ置換ヒドラジノ基（メチルヒドラジノ基、フェニルヒドラジノ基、ピリジルヒドラジノ基、ベンジリデンヒドラジノ基など）、ヒドラジノ基、アミジノ基、オキシム基（ヒドロキシイミノメチル基、メトキシイミノメチル基、エトキシイミノメチル基、ヒドロキシイミノエチル基、ヒドロキシイミノプロピル基など）、ヒドロキシ基、オキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ピリジルオキシ基、チアゾリルオキシ基、アセトキシ基など）、チオ基（メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、ピリジルチオ基、チアゾリルチオ基など）、アルコキシアルキル基（ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基など）、シアノ基、シアナト基、チオシアナト基、ニトロ基、ニトロソ基、メルカプト基、ハロゲン基（フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基）、カルボキシル基及びその塩、オキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ピリジルオキシカル

ポニル基など)、アミノカルボニル基(カルバモイル基、メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ピリジルカルバモイル基、カルバゾイル基、アロファノイル基、オキサモイル基、スクシナモイル基など)、チオカルボキシル基及びその塩、ジチオカルボキシル基及びその塩、チオカルボニル基(メトキシチオカルボニル基、メチルチオカルボニル基、メチルチオチオカルボニル基など)、アシル基(ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、アクリロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、ピリジンカルボニル基、チアゾールカルボニル基、トリフルオロアセチル基など)、チオアシル基(チオホルミル基、チオアセチル基、チオベンゾイル基、ピリジンチオカルボニル基など)、スルフィン酸基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、スルフィニル基(メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基など)、スルホニル基(メシル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ピリジルスルホニル基、トシル基、タウリル基、トリフルオロメチルスルホニル基、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、スルファニリル基、アセチルスルファニリル基など)、オキシスルホニル基(メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、フェノキシスルホニル基、アセトアミノフェノキシスルホニル基、ピリジリオキシスルホニル基など)、チオスルホニル基(メチルチオスルホニル基、エチルチオスルホニル基、フェニルチオスルホニル基、アセトアミノフェニルチオスルホニル基、ピリジルチオスルホニル基など)、アミノスルホニル基(スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、アセトアミノフェニルスルファモイル基、ピリジルスルファモイル基など)、アンモニオ基(トリメチルアンモニオ基、エチルジメチルアンモニオ基、ジメチルフェニルアンモニオ基、ピリジニオ基、キノリニオ基など)、アゾ基(フェニルアゾ基、ピリジルアゾ基、チアゾリルアゾ基など)、アゾキシ基、ハロゲン化アルキル基(クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基など)、有機ケイ素基(シリル基、ジシランニル基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基など)などから選ばれる少なくとも一種。

【0052】本発明の感光性ポリイミド用現像液においては、アミン化合物として、第三アミン化合物を用いることがより好ましい。第三アミン化合物としては、置換もしくは非置換のN-置換イミダゾール、置換もしくは非置換のN-置換モルホリン、置換もしくは非置換のN-置換ピロリン、置換もしくは非置換のN-(2-シアノエチル)ピペラジン、置換もしくは非置換のN-プロパギルピペラジン、置換もしくは非置換のN-(2-ヒ

ドロキシエチル)ピペラジン、置換もしくは非置換の2-(N,N-ジ置換アミノ)プロピオニトリル、置換もしくは非置換のN,N-ジ置換アミノプロパギルアミン、置換もしくは非置換のトリエタノールアミン、置換もしくは非置換のN-置換ジエタノールアミン、および置換もしくは非置換のN,N-ジ置換トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンなどから選ばれる少なくとも一種を用いることが特に好ましい。これらの第三級アミンを化合物を含有する現像液は、解像特性および残膜特性に優れているからである。

【0053】これらの化合物のN位の置換基としては、前記(A)群の脂肪族炭化水素基、前記(B)群の脂環式炭化水素基、前記(C)群の芳香族炭化水素基、前記(D)群の複素環基、前記(a)群の特性基、脂肪族炭化水素基を前記(a)群の特性基で置換した置換脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基を前記(a)群の特性基で置換した置換脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を前記(a)群の特性基で置換した置換芳香族炭化水素基、および複素環基を前記(a)群の特性基で置換した置換複素環基が挙げられる。特に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec.-ブチル基、tert.-ブチル基、ペンチル基、tert.-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの炭素数が6以下の炭化水素基が望ましい。

【0054】また、N位以外を置換する置換基としては、前記(A)群の脂肪族炭化水素基、前記(B)群の脂環式炭化水素基、前記(C)群の芳香族炭化水素基、前記(D)群の複素環基、前記(a)群の特性基、脂肪族炭化水素基を前記(a)群の特性基で置換した置換脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基を前記(a)群の特性基で置換した置換脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を前記(a)群の特性基で置換した置換芳香族炭化水素基、および複素環基を前記(a)群の特性基で置換した置換複素環基が挙げられる。

【0055】第三アミン化合物の具体例としては、N-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、N-(ヒドロキシエチル)イミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(ジメチルアミノ)プロピオニトリル、2-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ジメチルプロパギルアミン、N,N-ジエチルプロパギルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、N,N-ジメチルトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、N-メチル-N'-(ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-エチル-N'-(ヒドロキシエチル)ピ

ペラジン、およびN-(ヒドロキシエチル)-N'-(ヒドロキシエチル)ピペラジンなどが望ましい。これらの中でも、pKbが6~7の第三アミン化合物[N-置換イミダゾール化合物、N-置換モルホリン化合物、2-(N,N-ジ置換アミノ)プロピオニトリル化合物、N,N-ジ置換プロパギルアミン化合物及びトリエタノールアミンなど]から選ばれる少なくとも一種が、解像特性および残膜特性に特に優れているためより好ましい。具体的には、N-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(ジメチルアミノ)プロピオニトリル、2-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ジメチルプロパギルアミン、N,N-ジエチルプロパギルアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。現像時の膜剥離が生じにくいことなどから、N-置換イミダゾール化合物が最も好ましい。

【0056】本発明の感光性ポリイミド用の現像液は、前記のアミン化合物を水に溶解し、濃度が0.1~20wt%になるように調製することが望ましい。アミン化合物の濃度が20wt%を超えると、未溶解部で大きく膜を侵食して残膜特性が悪くなるおそれがある。一方、アミン化合物の濃度が0.1wt%未満の場合には、溶解部を十分に溶解除去することができなくなるおそれがある。なお、本発明の現像液におけるアミン化合物の濃度は、1~10wt%であることがより好ましい。

【0057】現像液を調製する水としては、パターン膜を形成するSiウェハーや基板などのイオン性不純物による汚染を防止するため、イオン交換樹脂などにより脱イオンした純水や超純水などが望ましい。

【0058】また、本発明の感光性ポリイミド用現像液は、現像液の浸透性の改善や溶解スピードの調整のために、必要に応じて、アルコール化合物、界面活性剤、無機アルカリ化合物(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなど)、有機アルカリ化合物(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなど)または酸化合物(ホウ酸、リン酸、炭酸、オキシム化合物、スクシンイミド化合物、フタルイミド化合物など)などを前記現像液に添加しても良い。

【0059】本発明の現像液は、フェノール樹脂、ノブラック樹脂、ポリアクリル酸、ポリイミド前駆体(ポリアミド酸など)、ポリベンゾオキサゾール前駆体などのアルカリ可溶性樹脂に感光性溶解抑制剤を添加した感光性樹脂に使用することができる。特に、ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)に感光性溶解抑制剤を添加した感光性ポリイミド用の現像液として有用である。

【0060】次に、本発明の現像液を用いたポリイミド

膜パターン形成方法について説明する。

【0061】本発明のポリイミド膜のパターン形成方法は、少なくとも下記(I)乃至(IV)の工程を行う。

【0062】(I)ポリイミド前駆体と感光性溶解抑制剤を含むポジ型感光性ポリイミド溶液を基板表面に塗布し、加熱して樹脂層を形成する工程、(II)前記樹脂層の所望の領域を露光する工程、(III)前記露光後の樹脂層を、前述の現像液で現像する工程、(IV)前記現像後の樹脂層に熱処理を施す工程である。

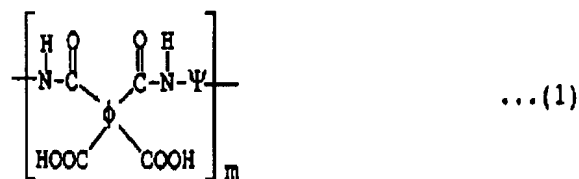
【0063】上記(I)の工程は、ポジ型感光性ポリイミドの溶液をスピンコート法などにより基板表面に塗布した後、ホットプレートによる加熱などにより好ましくは160℃以下の温度で加熱乾燥し、樹脂層を形成することにより行われる。加熱乾燥時の加熱温度は、通常70~130℃が望ましいが、現像時の溶解速度を調整するために、必要に応じて、130~180℃で加熱乾燥してポリイミド前駆体の一部をイミド化させてもよい。なお、加熱乾燥時の加熱時間は、通常0.5~60min程度で十分である。

【0064】前記(I)の工程で用いられるポジ型感光性ポリイミドの溶液におけるポリイミド前駆体としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、またはこれらのポリアミド酸とポリアミド酸エステルとの混合物が挙げられる。具体的には、例えばテトラカルボン酸二無水化合物とジアミン化合物とを有機溶媒中で反応させたポリアミド酸、ポリアミド酸のカルボキシル基を一部または全部を置換もしくは非置換のアルキル基やテトラヒドロピラニル基でエステル化したポリアミド酸エステル、またはこれらのポリアミド酸とポリアミド酸エステルの混合物が挙げられる。

【0065】特に、下記一般式(1)で表される反復単位を有するポリイミド前駆体(ポリアミド酸)を用いることが望ましい。

【0066】

【化5】



【0067】(但し、式中、φは、置換もしくは非置換の炭素数1~30の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1~30の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1~30の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1~30の複素環基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基が直接または架橋基により相互に連結された化合物基からなる群より選ばれた4価の有機基を示す。

【0068】Ψは、置換もしくは非置換の炭素数1~3

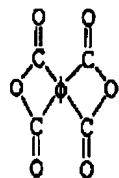
0の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の複素環基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基が直接または架橋基により相互に連結された化合物基からなる群より選ばれた2個の有機基を示す。

【0069】mは、正の整数を示す。）

前記一般式(1)で表されるポリイミド前駆体(ポリアミド酸)は、下記一般式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式(7)で表されるで表されるジアミン化合物成分とを有機溶媒中で反応させることにより合成できる。

【0070】

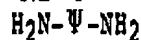
【化6】



...(6)

【0071】(但し、式中、φは、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の複素環基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基が直接または架橋基により相互に連結された化合物基からなる群より選ばれた4個の有機基を示す。)

【化7】



...(7)

【0072】(但し、式中、Ψは、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数1～30の複素環基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基が直接または架橋基により相互に連結された化合物基からなる群より選ばれた2個の有機基を示す。)

前記一般式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリト酸二無水物、3-フルオロピロメリト酸二無水物、3,6-ジフルオロピロメリト酸二無水物、3-(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、3,6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,

3'',4,4''-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3''',4,4'''-キンクフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1-エチリデン-4,4'-ジフタル酸二無水物、2,2-プロピリデン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,2-エチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,3-トリメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,4-テトラメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,5-ペンタメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-プロピリデン-4,4'-ジフタル酸二無水物、ジフルオロメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,2,2-テトラフルオロ-1,2-エチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1,3-トリメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロ-1,4-テトラメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロ-1,5-ペンタメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、オキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物、チオ-4,4'-ジフタル酸二無水物、スルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,3-ビス[2-(3,4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、1,4-ビス[2-(3,4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、ビス[3-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、2,2-ビス[3-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2-ビス[3-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジメチルシラン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン

フルオロフタル酸)二無水物、オキシ-4, 4'-ビス
(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物、オキシ-4, 4'-ビス [3-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、オキシ-4, 4'-ビス [5-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、オキシ-4, 4'-ビス [6-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、オキシ-4, 4'-ビス [3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、オキシ-4, 4'-ビス [3, 6-ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、オキシ-4, 4'-ビス [5, 6-ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、オキシ-4, 4'-ビス [3, 5, 6-トリス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス(3-フルオロフタル酸)二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス(5-フルオロフタル酸)二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス(6-フルオロフタル酸)二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス[3-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス[5-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス[6-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス[3, 6-ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス[5, 6-ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス[3, 5, 6-トリス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(3-フルオロフタル酸)二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(5-フルオロフタル酸)二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(6-フルオロフタル酸)二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス[3-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス[5-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス[6-(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス[3, 6-ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、

リフルオロメチル) フタル酸] 二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス [5, 6-ビス (トリフルオロメチル) フタル酸] 二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス [3, 5, 6-トリス (トリフルオロメチル) フタル酸] 二無水物、9-フェニル-9- (トリフルオロメチル) キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス (トリフルオロメチル) キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物及びビシクロ [2, 2, 2] オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0073】これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0074】テトラカルボン酸二無水物は、全酸無水物成分のうち0.8モル当量以上、好ましくは0.9モル当量以上用いられる。この理由は、テトラカルボン酸二無水物の配合量が少なすぎる場合には得られるポリイミド樹脂の耐熱性が低下するためである。

【0075】前記一般式(7)で表されるジアミン化合物としては、例えば、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3''-ジアミノテルフェニル、4, 4''-ジアミノテルフェニル、3, 3'''-ジアミノクァテルフェニル、4, 4'''-ジアミノクァテルフェニル、3, 3''''-ジアミノキンクフェニル、4, 4''''-ジアミノキンクフェニル、オキシ-3, 3'-ジアニリン、オキシ-4, 4'-ジアニリン、チオ-3, 3'-ジアニリン、チオ-4, 4'-ジアニリン、スルホニル-3, 3'-ジアニリン、スルホニル-4, 4'-ジアニリン、メチレン-3, 3'-ジアニリン、メチレン-4, 4'-ジアニリン、1, 2-エチレン-3, 3'-ジアニリン、1, 2-エチレン-4, 4'-ジアニリン、1, 1-エチリデン-3, 3'-ジアニリン、1, 1-エチリデン-4, 4'-ジアニリン、1, 3-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、1, 3-プロピリデン-4, 4'-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジアニリン、ジフルオロメチレン-3, 3'-ジアニリン、ジフルオロメチレン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1, 2-エチレン-3, 3'-ジアニリン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1, 2-エチレン-4, 4'-ジアニリン、2, 2, 2-トリフルオロ-1, 1-エチリデン-3, 3'-ジアニリン、2, 2, 2-トリフルオロ-1, 1-エチリデン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピ

リデン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1, 3-プロピレン-3, 3'-ジアニリン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1, 3-プロピレン-4, 4'-ジアニリン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノフェニルチオ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェニルチオ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノフェニルスルホニル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェニルスルホニル) ベンゼン、1, 3-ビス [2- (3-アミノフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 3-ビス [2- (4-アミノフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 3-ビス [2- (3-アミノフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル] ベンゼン、1, 3-ビス [2- (4-アミノフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェニルチオ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニルチオ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェニルスルホニル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニルスルホニル) ベンゼン、1, 4-ビス [2- (3-アミノフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2- (4-アミノフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2- (3-アミノフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2- (4-アミノフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル] ベンゼン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、5-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-フルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 4, 5, 6-ヘキサフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-ヘキサフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノ-5, 5'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフルオロビフェニル、4, 4'

-ジアミノ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、3, 3'-ジアミノ-2, 2', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、オキシ-5, 5'-ビス(3-フルオロアニリン)、オキシ-4, 4'-ビス(2-フルオロアニリン)、オキシ-4, 4'-ビス(3-フルオロアニリン)、スルホニル-5, 5'-ビス(3-フルオロアニリン)、スルホニル-4, 4'-ビス(2-フルオロアニリン)、スルホニル-4, 4'-ビス(3-フルオロアニリン)、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)-5-フルオロベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-5-フルオロフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-5-フルオロフェノキシ)-5-フルオロベンゼン、5-(トリフルオロメチル)-1, 3-フェニレンジアミン、2-(トリフルオロメチル)-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-1, 4-フェニレンジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、オキシ-5, 5'-ビス[3-(トリフルオロメチル)アニリン]、オキシ-4, 4'-ビス[2-(トリフルオロメチル)アニリン]、オキシ-4, 4'-ビス[3-(トリフルオロメチル)アニリン]、スルホニル-5, 5'-ビス[3-(トリフルオロメチル)アニリン]、スルホニル-4, 4'-ビス[2-(トリフルオロメチル)アニリン]、スルホニル-4, 4'-ビス[3-(トリフルオロメチル)アニリン]、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)-5-(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 3-ビス[3-アミノ-5-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ベンゼン、1, 3-ビス[3-アミノ-5-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-5-(トリフルオロメチル)ベンゼン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-5, 5'-ジアミノビフェニル、ビス(3-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、1, 3-ビス(3-アミノフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、メチレンジアミン、1, 2-エタレンジアミン、1, 3-プロパレンジアミン、1, 4-ブタレンジアミン、1, 5-ペンタレンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-ヘプタレンジアミン、1, 8-オクタレンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(3-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1, 2-ビス(3-アミノシクロヘキシル)エタン、1, 2-ビス(4-アミノシクロヘ

キシル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-アミノシクロヘキシル)エーテル、ビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテル、ビス(3-アミノシクロヘキシル)スルホン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノシクロヘキシル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-キシリレンジアミン、1, 4-キシリレンジアミン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピラジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン及び1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどが挙げられる。

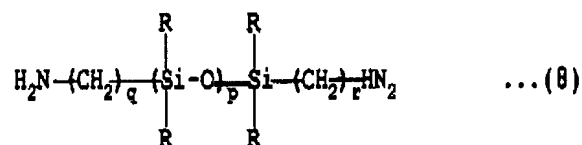
【0076】これらのジアミン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0077】ジアミン化合物は、全アミン化合物成分のうち0.8モル当量以上、好ましくは0.9モル当量以上用いられる。この理由は、ジアミン化合物の配合量が少なすぎる場合には得られるポリイミド樹脂の耐熱性が低下するためである。

【0078】これらのジアミン化合物とともに、下記一般式(8)で表されるジアミン化合物、即ちビス(アミノアルキル)パーアルキルポリシロキサン化合物を併用してもよい。

【0079】

【化8】



【0080】(Rはそれぞれ同一でも異なってもよく、炭素数1~5のアルキル基を示し、q及びrは1~10の整数であり、pは正の整数である。)

前記一般式(8)で表されるビス(アミノアルキル)パーフルオロポリシロキサン化合物としては、例えば、1, 3-ビス(アミノメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(2-アミノエチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(5-アミノペンチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(6

ーアミノヘキシル) - 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(7-アミノヘプチル) - 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(8-アミノオクチル) - 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(10-アミノデシル) - 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 5-ビス(3-アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 7-ビス(3-アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 11-ビス(3-アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11-ドデカメチルヘキサシロキサン、1, 15-ビス(3-アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11, 13, 13, 15, 15-ヘキサデカメチルオクタシロキサン、1, 19-ビス(3-アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11, 13, 13, 15, 15, 17, 17, 19, 19-エイコサメチルデカシロキサンなどが挙げられる。

【0081】前記一般式(8)で表されるビス(アミノアルキル)パーアルキルポリシロキサン化合物は、例えばガラス基板やシリコン基板などの半導体基板上へのポリイミド樹脂の密着性および接着性を向上させる効果を有する。これらの化合物は、全ジアミン成分のうち0.02~0.2モル当量混合して使用することが好ましい。これは、このような化合物を配合することによって、得られるポリイミド樹脂の基板上への密着性及び接着性が向上するものの、過度の配合はポリイミド樹脂の耐熱性低下を招く恐れがあるためである。

【0082】更に、ポリアミド酸の重合度を制御するために、末端処理剤として、ジカルボン酸無水物またはモノアミン化合物を用いることができる。

【0083】使用し得るジカルボン酸無水物としては、例えば、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、ジメチルマレイン酸無水物、エチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、プロピルマレイン酸無水物、ブチルマレイン酸無水物、クロロマレイン酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、プロモマレイン酸無水物、ジプロモマレイン酸無水物、フルオロマレイン酸無水物、ジフルオロマレイン酸無水物、(トリフルオロメチル)マレイン酸無水物、ビス(トリフルオロメチル)マレイン酸無水物、シクロブタンジカルボン酸無水物、シクロペンタンジカルボン酸無水物、シクロヘキサジカルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、メチルフタル酸無水物、エチルフタル酸無水物、ジメチルフタル酸無水物、フルオロフタル酸無水物、ジフルオロフタル酸無水物、クロロフタル酸無水物、ジクロロフタル酸無水物、プロモフ

タル酸無水物、ジプロモフタル酸無水物、ニトロフタル酸無水物、2, 3-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3, 4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3-フェノキシフタル酸無水物、4-フェノキシフタル酸無水物、3-(フェニルスルホニル)フタル酸無水物、4-(フェニルスルホニル)無水物、2, 3-ビスフェニルジカルボン酸無水物、3, 4-ビスフェニルジカルボン酸無水物、1, 2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 2-アントラセンジカルボン酸無水物、2, 3-アントラセンジカルボン酸無水物、1, 9-アントラセンジカルボン酸無水物、2, 3-ピリジンジカルボン酸無水物、3, 4-ピリジンジカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0084】また、使用し得るモノアミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロチルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、1-(3-アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン、ビニルアミン、アリルアミン、グリシン、アラニン、アミノ酪酸、バリン、ノルバリン、イソバリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、グルタミン、グルタミン酸、トリプトファン、アミノクロトン酸、アミノアセトニトリル、アミノプロピオニトリル、アミノクロトニトリル、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、アミノアダマンタン、アミノベンゾシクロブタン、アミノカプロラクタム、アニリン、クロロアニリン、ジクロロアニリン、プロモアニリン、ジプロモアニリン、フルオロアニリン、ジフルオロアニリン、ニトロアニリン、ジニトロアニリン、トルイジン、キシリジン、エチルアニリン、アニシジン、フェネチジン、アミノアセトアニリド、アミノアセトフェノン、アミノ安息香酸、アミノベンズアルデヒド、アミノベンゾニトリル、アミノフタロニトリル、アミノベンゾトリフルオリド、アミノスチレン、アミノスチルベン、アミノアゾベンゼン、アミノジフェニルエーテル、アミノジフェニルスルホン、アミノベンズアミド、アミノベンゼンスルホンアミド、アミノフェニルマレイミド、アミノフェニルフタリミド、アミノビスフェニル、アミノテルフェニル、アミノナフタレン、アミノアクリジン、アミノアントラキノン、アミノフルオレン、アミノフルオレノン、アミノピロリジン、アミノピペラジン、アミノピペリジン、アミノホモピペリジン、アミノモルホリン、アミノベンゾジオキソール、アミノベンゾジオキサン、アミノピリジン、アミノピリダジン、アミノピリミジン、アミノピラジン、アミノキノリン、アミノシノリン、アミノフタラジン、アミノキナゾリン、アミノキノキサリン、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノピラゾール、アミ

ノトリアゾール、アミノオキサゾール、アミノイソオキサゾール、アミノチアゾール、アミノイソチアゾール、アミノインドール、アミノベンゾイミダゾール、アミノインダゾール、アミノベンゾオキサゾール、アミノベンゾチアゾール、ベンジルアミン、フェネチルアミン、フェニルプロピルアミン、フェニルブチルアミン、ベンズヒドリルアミン、アミノエチル-1, 3-ジオキサラン、アミノエチルピロリジン、アミノエチルピペラジン、アミノエチルピペリジン、アミノエチルモルホリン、アミノプロピルイミダゾール及びアミノプロピルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0085】上述したようなジカルボン酸無水物及びモノアミン化合物の配合量は、用途、粘度等に応じて適宜選択することができるが、例えば、テトラカルボン酸二無水物またはジアミン化合物に対して0.02～0.4モル当量程度とすることが好ましい。

【0086】前述の一般式(1)で表されるポリアミド酸を合成する方法は特に限定されないが、不活性ガス雰囲気において有機極性溶媒中で無水の条件下に重合させる方法が好ましい。この反応時に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホトリアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-アセチル-ε-カプロラクタム、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス(2-エトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1-アセトキシ-2-メトキシエタン、1-アセトキシ-2-エトキシエタン、(2-アセトキシエチル)(2-メトキシエチル)エーテル、(2-アセトキシエチル)(2-エトキシエチル)エーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキサソラン、1, 4-ジオキサソラン、ピロリン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、炭酸プロピレン、フェノール、クレゾール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトニルアセトンなどが例示される。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0087】反応温度は、通常-20～100℃、好ましくは-5～30℃である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。反応時間はテトラカルボン酸二無水物の種類、反応溶媒の種類により異なり、通常1～24時間で十分である。

【0088】この時得られるポリアミド酸は、0.5w

t%-N, N-ジメチルアセトアミド溶液のインヒーレント粘度が0.3(dL/g)以上、更には0.3(dL/g)以上1.5(dL/g)以下であることが好ましい。この理由は、ポリアミド酸のインヒーレント粘度が低すぎる、即ちポリアミド酸の重合度が低すぎる場合には、耐熱性の十分なポリイミド樹脂を得ることが出来なくなる恐れがあり、一方インヒーレント粘度が高すぎる、即ち重合度が高すぎる場合には、その取扱いが困難になるからである。

【0089】前記一般式(1)で表されるポリイミド前駆体(ポリアミド酸)としては、以下に列挙するようなテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを、有機溶媒中で反応させて合成したポリアミド酸が好ましい。

【0090】テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4''-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、チオ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、スルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9-フェニル-9-(トリフルオロメチル)キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物および9, 9-ビス(トリフルオロメチル)キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0091】また、ジアミン化合物としては、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノテルフェニル、4, 4''-ジアミノテルフェニル、オキシ-3, 3'-ジアニリン、オキシ-3, 4'-ジアニリン、オキシ-4, 4'-ジアニリン、スルホニル-3, 3'-ジアニリン、スルホニル-4, 4'-ジアニリン、メチレン-3, 3'-ジアニリン、メチレン-4, 4'-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-5, 5'-ジ(2-トルイジン)、1, 1, 1, 3,

3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(2-アミノフェノール)、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス[2-(3-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス[2-(3-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、5-(トリフルオロメチル)-1, 3-フェニレンジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、オキシ-5, 5'-ビス[3-(トリフルオロメチル)アニリン]、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 5-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 7-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルトetraシロキサン、1, 11-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11-ドデカメチルヘキサシロキサン、1, 15-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11, 13, 13, 15, 15-ヘキサデカメチルオクタシロキサン、1, 19-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11, 13, 13, 15, 15, 17, 17, 19, 19-エイコサメチルデカシロキサンなどが挙げられる。

【0092】特に、以下に示すようなテトラカルボン酸二無水物成分1.0モル当量と、ジアミン化合物0.8~1.2モル当量と、シロキサン化合物0.02~0.

2モル当量とを、有機溶媒中で反応させて合成したポリアミド酸が好ましい。

【0093】テトラカルボン酸二無水物成分としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、チオ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、スルホニル-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、9-フェニル-9-(トリフルオロメチル)キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物及び9, 9-ビス(トリフルオロメチル)キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種のジフタル酸二無水物誘導体を0.6モル当量以上含むものが挙げられる。

【0094】ジアミン化合物としては、オキシ-3, 3'-ジアニリン、オキシ-3, 4'-ジアニリン、オキシ-4, 4'-ジアニリン、スルホニル-3, 3'-ジアニリン、スルホニル-4, 4'-ジアニリン、メチレン-3, 3'-ジアニリン、メチレン-4, 4'-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-3, 3'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-5, 5'-ジ(2-トルイジン)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(2-アミノフェノール)から選ばれる少なくとも1種のジアニリン誘導体を0.6モル当量以上含むものが挙げられる。

【0095】シロキサン化合物としては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 5-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 7-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルトetraシロキサン、1, 11-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11-ドデカメチルヘキサシロキサンから選ばれる少なくとも1種のものが挙げられる。

【0096】こうしたポリアミド酸は、現像液に対する溶解速度、露光部と未露光部のコントラスト、基板に対する密着性などに優れており、特に好ましい。

【0097】前記ポジ型感光性ポリイミドにおける感光性溶解抑制剤としては、例えば、置換もしくは非置換

置換もしくは非置換の、アニリン、フェニレンジアミン、ベンゼントリアミン、ベンゼンテトラアミン、ヒドロキシアニリン、ベンジジン、オキシジアニリン、チオジアニリン、スルホニルジアニリン、ジアミノベンゾフェノン、メチレンジアニリン、エチレンジアニリン、エチリレンジアニリン、プロピリレンジアニリン、ブチリレンジアニリン、ペンチリレンジアニリン、メチルプロピリレンジアニリン、メチルペンチリレンジアニリン、ヘキサフルオロプロピリレンジアニリン、フェニルエチリレンジアニリン、シクロペンチリレンジアニリン、シクロヘキシリレンジアニリン、フルオレニリレンジアニリン、ジメチルシリレンジアニリン、トリス（アミノフェニル）メタン、トリス（アミノフェニル）エタン、トリス（アミノフェニル）プロパン、トリス（4-アミノ

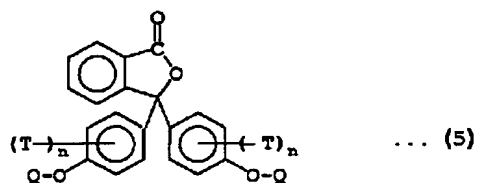
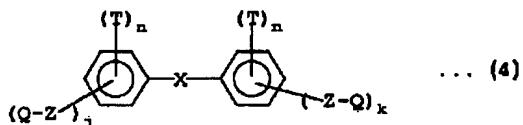
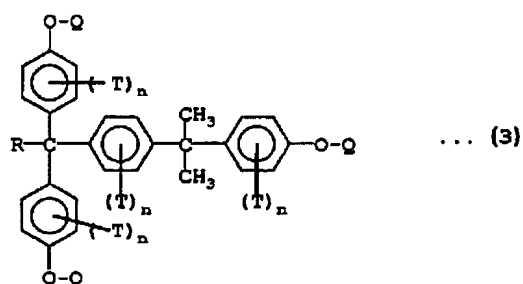
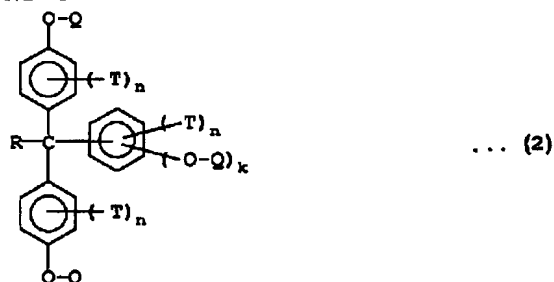
フェニル)ブタン、フェニルトリス(アミノフェニル)メタン、シクロヘキシルトリス(アミノフェニル)メタン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、トリス(アミノフェニル)メタン、トリス(アミノフェニル)エタン、ナフチルアミン、ナフタレンジアミン、ナフタレントリアミンなど

(G) ナフトキノンジアジドスルホンクロリド化合物 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホンクロリド、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロリド、1, 2-ナフトキノン-1-ジアジド-4-スルホンクロリド、1, 2-ナフトキノン-1-ジアジド-5-スルホンクロリドなど。

【0103】前記感光性溶解抑制剤としては、下記一般式(2)~(5)で表されるナフトキノンジアジド化合物を用いることが感度及び解像度の面からより望ましい。

【0104】

【化9】



【0105】(但し、式中、Qはそれぞれ同一でも異なっても良く、水素基、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン基または1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン基を示し、式中の少

なくとも1個のQは1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン基または1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン基である。

【0106】Rはそれぞれ同一でも異なっても良く、水素基、置換もしくは非置換の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。

【0107】Tはそれぞれ同一でも異なっても良く、置換もしくは非置換の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基または特性基を示す。

【0108】Xはそれぞれ同一でも異なっても良く、オキシ基、チオ基、スルホン基、カルボニル基、メチレン基、エチリデン基、2, 2-プロピリデン基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン基、1-フェニル-1, 1-エチリデン基、1, 1-シクロヘキシリデン基または9, 9-フルオレニリデン基を示す。

【0109】Zはそれぞれ同一でも異なっても良く、オキシ基またはイミノ基を示す。

【0110】jは0~3の整数を示し、kはそれぞれ同一でも異なっても良く1~3の整数を示し、nはそれぞれ同一でも異なっても良く0~4の整数を示す。)前記一般式(2)~(5)で表されるナフトキノンジアジド化合物において、式中のRは、それぞれ同一でも異なっても良く、水素基、置換もしくは非置換の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基である。具体的には、水素基、前記(A)群の脂肪族炭化水素基、前記(B)群の脂環式炭化水素基、前記(C)群の芳香族炭化水素基、前記

(D)群の複素環基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基を前記

(a)群の特性基で置換した、置換脂肪族炭化水素基、置換脂環式炭化水素基、置換芳香族炭化水素基、置換複素環基が挙げられる。特に、水素基、または、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec.-ブチル基、tert.-ブチル基、ペンチル基、tert.-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数が6以下の炭化水素基が望ましい。

【0111】前記一般式(2)~(5)で表されるナフトキノンジアジド化合物において、式中のTは、それぞれ同一でも異なっても良く、置換もしくは非置換の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基または特性基を示す。

【0112】前記一般式(2)~(5)で表されるナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物またはナフトキノンジアジドスルホン酸アミド化合物において、式中のTは、それぞれ同一でも異なっても良く、置換

もしくは非置換の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基または特性基であり、具体的には、前記(A)群の脂肪族炭化水素基、前記

(B)群の脂環式炭化水素基、前記(C)群の芳香族炭化水素基、前記(D)群の複素環基、前記(a)群の特性基、並びに、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基を前記(a)群の特性基で置換した、置換脂肪族炭化水素基、置換脂環式炭化水素基、置換芳香族炭化水素基、置換複素環基が挙げられる。特に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec.-ブチル基、tert.-ブチル基、ペンチル基、tert.-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数が6以下の炭化水素基が望ましい。

【0113】前記一般式(2)～(5)で表されるナフトキノンジアジド化合物の具体例としては、下記(H)群のフェノール化合物または(I)群のアニリン化合物と、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホンクロリドまたは1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロリドとを、水または有機溶媒中で塩基性触媒を使用し、ヒドロキシ基またはアミノ基をスルホン酸エステル化またはスルホン酸アミド化した化合物が挙げられる。ここで用いられる塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミンなどが挙げられる。

【0114】なお、溶解抑制効果の観点から、式中のQ基へのナフトキノンジアジドスルホン基の平均導入率は40モル%以上が望ましい。

【0115】(H)フェノール化合物

トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、フェニルトリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、シクロヘキシルトリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)

(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(4-

〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル〕フェニル〕メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-〔4-〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル〕フェニル〕エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-〔4-〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル〕フェニル〕プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-〔4-〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル〕フェニル〕ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-〔4-〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル〕フェニル〕-1-フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキシル-1-〔4-〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル〕フェニル〕メタン、オキシ-4, 4'-ジフェノール、チオジ-4, 4'-フェノール、スルホン-4, 4'-ジフェノール、メチレン-4, 4'-ジフェノール、1, 1-エチリデン-4, 4'-ジフェノール、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフェノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフェノール、1-フェニル-1, 1-エチリデン-4, 4'-ジフェノール、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(2-メチルフェノール)、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(3-メチルフェノール)、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(3, 5-ジメチルフェノール)、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(3-イソプロピルフェノール)、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(3-t-ブチルフェノール)、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(3-シクロヘキシルフェノール)、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(3-フェニルフェノール)、シクロヘキシリデン-4, 4'-ジフェノール、シクロヘキシリデン-4, 4'-ビス(2-メチルフェノール)、シクロヘキシリデン-4, 4'-ビス(3-メチルフェノール)、シクロヘキシリデン-4, 4'-ビス(3, 5-ジメチルフェノール)、シクロヘキシリデン-4, 4'-ビス(3-イソプロピルフェノール)、シクロヘキシリデン-4, 4'-ビス(3-t-ブチルフェノール)、シクロヘキシリデン-4, 4'-ビス(3-シクロヘキシルフェノール)、シクロヘキシリデン-4, 4'-ビス(3-フェニルフェノール)、9, 9-フルオレニリデン-4, 4'-ジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタリド、3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)フタリド、3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フタリドなど。

【0116】(I) アニリン化合物

オキシ-3, 3-ジアニリン、オキシ-3, 4-ジアニリン、オキシ-4, 4-ジアニリン、オキシ-4, 4-ジアニリン、チオ-4, 4-ジアニリン、スルホン-3, 3-ジアニリン、スルホン-4, 4-ジアニリン、3, 3-ジアミノベンゾフェノン、4, 4-ジアミノベンゾフェノン、メチレン-4, 4-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-4, 4-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-3, 3-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-5, 5-ビス(2-メチルアニリン)、フェニルエチリデン-4, 4-ジアニリン、シクロヘキシリデン-4, 4-ジアニリン、9, 9-フルオレニリデン-4, 4-ジアニリンなど。

【0117】ナフトキノンジアジド化合物としては、溶解抑止性や光透明性の観点から、次のようなフェノール化合物またはアニリン化合物と、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド化合物とを反応させた、平均導入率50モル%以上の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化合物または1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸アミド化合物が特に望ましい。なお、平均導入率とは、式中のQ中の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン基の導入率を表す。

【0118】フェノール化合物としては、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-メチルフェニル)(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル){4-〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル〕フェニル}メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-〔4-〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル〕フェニル}エタン、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフェノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-プロピリデン-4, 4'-ジフェノール、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタリド、3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)フタリド、3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フタリドなどが挙げられる。

【0119】アニリン化合物としては、オキシ-3, 3-ジアニリン、オキシ-3, 4-ジアニリン、オキシ-

4, 4-ジアニリン、オキシ-4, 4-ジアニリン、スルホニル-3, 3-ジアニリン、スルホニル-4, 4-ジアニリン、2, 2-プロピリデン-4, 4-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-3, 3-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4-ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-5, 5-ビス(2-メチルアニリン)、シクロヘキシリデン-4, 4-ジアニリン、9, 9-フルオレニリデン-4, 4-ジアニリンなどが挙げられる。

【0120】前記ポジ型感光性ポリイミドの溶液においては、感度を増加させるために必要に応じて増感剤を使用しても良い。増感剤としては、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾイン、2-メチルベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、アントロン、1, 9-ベンゾアントロン、アントラセン、フェナンスレンキノ、ピレン-1, 6-キノ、9-フルオレノン、1, 2-ベンゾアントラキノ、アントアントロン、2-クロロベンズアントラキノ、2-プロモベンズアントラキノ、2-クロロ-1, 8-フタロイルナフタレン、ミヒラーケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、アクリジン、シアノアクリジン、ニトロピレン、1, 8-ジニトロピレン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、2-ターシャリーブチル-9, 10-アントラキノ、N-フェニルマレイミドなどが挙げられる。

【0121】これらの増感剤は単独で用いても2種以上混合して用いてもよく、ポリイミド前駆体に対して0.01wt%以上、好ましくは0.1~20wt%用いられる。この範囲を逸脱すると現像性や成膜性に悪影響を与える。

【0122】また、前記のポジ型感光性ポリイミドの溶液においては、必要に応じて染料、界面活性剤、アルカリ可溶性樹脂などを配合しても良い。

【0123】前記のポジ型感光性ポリイミドの溶液の調製に当たっては、まず、ポリイミド前駆体の溶液に、感光性溶解抑制剤を添加し溶解し、必要に応じて適当な有機溶媒で希釈する。さらに、必要に応じて増感剤、染料、界面活性剤、アルカリ可溶性樹脂などを添加・溶解する。その後、所望により濾過などの方法で微細な不純物を除去して調製することができる。感光性溶解抑制剤は、ポリイミド前駆体に対して1~50wt%添加することが望ましく、10~40wt%添加することがより好ましい。

【0124】この際、使用される有機溶剤としては、例

えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-アセチル-ε-カプロラクタム、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス(2-エトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1-アセトキシ-2-メトキシエタン、1-アセトキシ-2-エトキシエタン、(2-アセトキシエチル)(2-メトキシエチル)エーテル、(2-アセトキシエチル)(2-エトキシエチル)エーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、ピロリン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、炭酸プロピレン、フェノール、クレゾール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトニルアセトンなどが例示され、これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてよい。

【0125】ポジ型感光性ポリイミドの溶液としては、次のように調製されたものが好ましい。まず、前記一般式(1)で表されるポリイミド酸の溶液に、前記一般式(2)~(5)で表されるナフトキノンジアジド化合物を添加して、メカニカルスターラー、マグネチックスターラー、レシプロシェーカー、ミックスローターなどにより混合撹拌する。この際、必要に応じて適当な有機溶媒で希釈してもよい。ナフトキノンジアジド化合物の添加量は、ポリイミド前駆体に対して1~50wt%である。さらに、必要に応じて増感剤、染料、界面活性剤、アルカリ可溶性樹脂などを添加・溶解し、所望により濾過などの方法で微細な不純物を除去して、ポジ型感光性ポリイミドの溶液を調製する。

【0126】前記(II)の工程は、前記樹脂層を所望のパターンを有するフォトマスクを介して、樹脂層に、可視光、赤外光、紫外光、EB、X線などのエネルギー線を照射し、前記樹脂層の所望領域を露光することにより行われる。この時の露光方法としては、密着露光、投影露光の何れの方法でも良い。

【0127】尚、前記露光工程中または前記露光工程後に、必要に応じて、解像特性を改善する目的でホットプレートなどによるPEB(露光後バーク)を行っても良い。PEBを行う場合の加熱温度としては、通常80~160℃程度が望ましく、加熱時間は通常10sec~10min程度で十分である。

【0128】前記(III)の工程は、前記露光工程後

(または必要に応じて前記 PEB 工程後) 本発明の感光性ポリイミド用現像液を用いて、樹脂層を現像する現像工程である。現像により、樹脂層の露光部が溶解除去され、所望のポジ型のパターンが形成される。また、現像は、浸漬法、スプレー現像法、パドル現像法などにより行われる。

【0129】尚、現像工程後において、現像液残渣などを除去する目的で、水、アルコール、水-アルコール混合溶液などを用いてリンス処理することが望ましい。

【0130】前記 (IV) の工程は、前記現像工程後、現像液やリンス液を乾燥するため、ポリイミド前駆体を加熱イミド化してイミド膜とするため及び添加した感光性溶解抑制剤などを熱分解除去するために、パターン形成された樹脂層にホットプレートやオープンにより 120～450℃の熱処理を施す工程である。尚、この工程で 300℃以上の高温で熱処理を施す場合には、ポリイミド膜の熱酸化などを防ぐために、真空中または窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス気流下で行うことが望ましい。

【0131】本発明の電子部品は、上記ポリイミド膜パターン形成方法により得られるポリイミド膜を少なくとも絶縁部材、保護膜部材、液晶素子部材または光学素子部材として具備することを特徴とするものである。電子部品としては、例えば、層間絶縁保護層が導電体または半導体間にポリイミドなどのポリマー樹脂で形成された多層配線層を有する LSI 素子、導電体または半導体間の耐湿絶縁保護層としてポリイミドなどのポリマー樹脂のパッシベーション膜を用いた半導体素子、導電体または半導体間の絶縁保護層にポリイミドなどのポリマー樹脂を用いた電子部品、絶縁保護層がシリコンウェハー-配線間あるいは配線-配線間にポリイミドなどのポリマ

ー樹脂で形成された電子部品、絶縁保護層が基板材料-配線間あるいは配線-配線間にポリイミドなどのポリマー樹脂で形成された薄膜磁気ヘッド、絶縁保護層が基板材料-配線間あるいは配線-配線間にポリイミドなどのポリマー樹脂で形成された高密度プリント配線基板、絶縁保護層が基板材料-配線間あるいは配線-配線間にポリイミドなどのポリマー樹脂で形成された磁気バブルメモリー、絶縁保護層が基板材料-配線間あるいは配線-配線間にポリイミドなどのポリマー樹脂で形成された太陽電池、光導波路としてポリイミドなどのポリマー樹脂を用いた光学素子などが挙げられる。

【0132】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0133】(1) ポリアミド酸の合成

下表 1 に示す原料を所定の配合比 (モル当量で表示) で用い、以下のようにしてポリアミド酸を合成した。まず、アルゴンガス雰囲気下、冷媒により -5℃～5℃に冷却したセパラブルフラスコに N, N-ジメチルアセトアミド 50 mL を収容しテトラカルボン酸二無水物を加えて攪拌しながら分散した。この分散液に、ジアミン化合物の所定量を N, N-ジメチルアセトアミド 50 mL に溶解した溶液を、圧力平衡管付き滴下漏斗によりゆっくりと滴下し、4 時間攪拌した。さらに、室温で 4 時間攪拌して、目的のポリアミド酸を得た。

【0134】合成されたそれぞれのポリアミド酸の 0.5 wt % N, N-ジメチルアセトアミド溶液のインヒーレント粘度を 30℃において測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【0135】

【表 1】

表 1

	PAA1	PAA2	PAA3	PAA4	PAA5	PAA6	PAA7	PAA8
BNTA	1.00	-	-	1.00	-	-	-	-
ODPA	-	1.00	-	-	-	1.00	-	-
6FPA	-	-	1.00	-	1.00	-	1.00	-
PMA	-	-	-	-	-	-	-	1.00
ODA	0.95	0.95	0.95	-	-	-	0.75	0.95
SNDA	-	-	-	0.95	0.95	-	-	-
6FDA	-	-	-	-	-	0.95	0.20	-
TSDA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
溶媒	DMAC	DMAC	DMAC	DMAC	DMAC	DMAC	DMAC	DMAC
濃度 wt%	20.18	20.42	20.35	19.55	20.63	19.24	20.65	18.20
インヒーレント 粘度*) [dL/g]	0.98	0.82	0.68	0.92	0.60	0.94	0.66	1.10

*) 0.5 wt%DMAC 溶液、測定温度: 30℃

【0136】ここで、表 1 に表記したテトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物および溶媒の略号は、以下の化合物を示す。

【0137】(テトラカルボン酸二無水物)

BNTA: 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

ODPA：オキシ-4，4'-ジフタル酸二無水物
 6FPA：1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-プロピリ
 デン-4,4'-ジフタル酸二無水物
 PMA：ピロメリト酸二無水物
 (ジアミン化合物)
 ODA：オキシ-4，4'-ジアニリン
 SNDA：スルホニル-3，3'-ジアニリン
 6FDA：1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-プロピリ
 デン-4,4'-ジアニリン
 TSDA：1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テト
 ラメチルジシロキサン (溶媒)

DMAC：N，N-ジメチルアセトアミド

(2) ポジ型感光性ポリイミドの溶液の調製

表1に示した合成したポリアミド酸溶液に、表2に示した感光性溶解抑制剤を所定の配合比(ポリアミド酸に対する重量%で表示)で加え、室温においてミックスローターで均一になるまで攪拌混合した。これを細孔0.2 μm のメンブランフィルターで濾過することにより、目的のポジ型感光性ポリイミドの溶液を調製した。

【0138】

【表2】

表 2

感光性 ポリイミド	ポリアミド 酸の溶液	感光性 溶解抑制剤	添加量*) (wt%)	感光性 ポリイミド	ポリアミド 酸の溶液	感光性 溶解抑制剤	添加量*) (wt%)
PPI1	PAA1	PS-1	20.0	PPI11	PAA4	PS-2	20.0
PPI2	PAA2	PS-1	20.0	PPI12	PAA7	PS-2	20.0
PPI3	PAA3	PS-1	20.0	PPI13	PAA3	PS-3	20.0
PPI4	PAA4	PS-1	20.0	PPI14	PAA4	PS-3	20.0
PPI5	PAA5	PS-1	20.0	PPI15	PAA7	PS-3	20.0
PPI6	PAA6	PS-1	20.0	PPI16	PAA3	PS-4	20.0
PPI7	PAA7	PS-1	20.0	PPI17	PAA4	PS-4	20.0
PPI8	PAA1	PS-2	20.0	PPI18	PAA7	PS-4	20.0
PPI9	PAA2	PS-2	20.0	PPI19	PAA3	PS-5	20.0
PPI10	PAA3	PS-2	20.0	PPI20	PAA7	PS-5	20.0

*) ポリアミド酸に対する重量%

【0139】ここで、表2に表記した感光性溶解抑制剤の略号は、以下の化合物を示す。

【0140】PS-1：トリス(4-ヒドロフェニル)メタンとNAC5(1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基の平均導入率：70モル%)

PS-2：1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-{4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル}エタンとNAC5との反応化合物(フェノール性OH基に対するナフトキノンジアジドスルホニル基の平均導入率：70モル%)

PS-3：1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-プロピリデン-4,4'-ジフェノールとNAC5との反応化合物(フェノール性OH基に対するナフトキノンジアジドスルホニル基の平均導入率：100モル%)

PS-4：3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フ

タリドとNAC5との反応化合物(フェノール性OH基に対するナフトキノンジアジドスルホニル基の平均導入率：100モル%)

PS-5：オキシ-4，4'-ジアニリンとNAC5との反応化合物(NH₂基に対するナフトキノンジアジドスルホニル基の平均導入率：100モル%)

(3) 現像液の調製

表3および表4に示す塩基性化合物を、所定の濃度(重量濃度及びモル濃度で表示)になるようにイオン交換水で溶解・希釈し、これを細孔0.2 μm のメンブランフィルターで濾過することにより、目的の現像液の水溶液を調製した(DEV-1~15)。また、比較のために、本発明外の塩基性化合物[弱塩基性アミン(WAM-1~3)、強塩基性アミン(SAM-1~9)、無機アルカリ塩(ALK-1~3)]も同様の方法で調製した。

【0141】

【表3】

表 3

現像液	塩基性化合物	塩基解離指数 pKb*	重量濃度 (wt%)	モル濃度 (mol/L)	pH(20℃)
DEV-1	N-メチルイミダゾール	6.87	1.64	0.200	10.39
DEV-2	N-メチルモルホリン	6.59	2.02	0.200	10.49
DEV-3	5-メチル-3,4-ジヒドロ-2H-ピロール [2-メチル-1-ピロリン]	6.09	1.66	0.200	10.77
DEV-4	2-(ジメチルアミノ)プロピオニトリル	6.35	1.96	0.200	10.59
DEV-5	トリエタノールアミン	6.24	2.98	0.200	10.72
DEV-6	N-メチルジエタノールアミン	5.48	2.38	0.200	11.11
DEV-7	N-エチルイミダゾール	6.67	1.92	0.200	10.42
DEV-8	N-メチルイミダゾール	6.87	2.00	0.244	10.43
DEV-9	N-メチルモルホリン	6.59	2.00	0.198	10.48
DEV-10	トリエタノールアミン	6.24	2.00	0.134	10.61
DEV-11	N-メチルジエタノールアミン	5.48	2.00	0.168	11.06
DEV-12	N-メチルイミダゾール	6.87	3.00	0.366	10.46
DEV-13	N-メチルモルホリン	6.59	3.00	0.297	10.52
DEV-14	トリエタノールアミン	6.24	3.00	0.201	10.72
DEV-15	N-メチルジエタノールアミン	5.48	3.00	0.252	11.16

*) 25℃の水溶液の値[pKb = 14 - pKa (プロトン錯体の酸解離指数)]

【0142】

【表4】

表 4

現像液	塩基性化合物	塩基解離指数 pKb*	重量濃度 (wt%)	モル濃度 (mol/L)	pH(20℃)
WAM-1	N, N-ジメチルアニリン	8.88	2.42	0.200	9.25
WAM-2	ピリジン	8.83	1.58	0.200	9.30
WAM-3	N-メチルベンゾイミダゾール	8.43	2.64	0.200	9.50
SAM-1	2-アミノエタノール	4.50	1.22	0.200	11.67
SAM-2	2-(ジエチルアミノ) エタノール	3.90	2.34	0.200	11.82
SAM-3	トリエチルアミン	3.29	2.02	0.200	12.29
SAM-4	ピペリジン	2.87	1.70	0.200	12.43
SAM-5	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	<0	1.82	0.200	13.45
SAM-6	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	<0	0.40	0.044	12.89
SAM-7	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	<0	0.20	0.022	12.60
SAM-8	2-アミノエタノール	4.50	0.50	0.082	11.36
SAM-9	2-(ジエチルアミノ) エタノール	3.90	0.70	0.060	11.63
ALK-1	炭酸カリウム	3.69	1.38	0.100	11.80
ALK-2	水酸化ナトリウム	<0	0.80	0.200	13.41
ALK-3	水酸化ナトリウム	<0	0.20	0.050	12.92

*) 25℃の水溶液の値[pKb = 14 - pKa (プロトン錯体の酸解離指数)]

【0143】 (4) 残膜特性評価
感光性ポリイミドの溶液 (PPI1) をスピンコート法により4インチ径のシリコンウェハ上に塗布し、100℃のホットプレート上で3分間加熱 (プリバーク) して、膜厚約5μmの樹脂層を形成した。初期膜厚を、ターリーステップ (Taylor-Hobson Model) により測定した。次に、露光装置 (キャノン社製: PLA-501FA) により、残膜特性評価用石英マスクを介して前記樹脂層の表面に露光を施した。

【0144】 この後、前記シリコンウェハを表5およ

び表6に示した現像液中に30秒間 (または60秒間) 浸漬し、更に20秒間水洗した。最後に、窒素エアガンで樹脂層を乾燥し、ポリイミド前駆体パターン膜を作製した (実施例1~7及び比較例1~15)。

【0145】 こうして形成されたパターン膜の断面をカミソリで切断・剥離し、ターリーステップにより露光部及び未露光部の膜厚を測定し、初期膜厚と比較することにより、残膜特性を検討した。この結果を表5および表6に示す。

【0146】

【表5】

表 5

	感光性 ポリイ ミド	膜厚 (μm)	高照射量 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間 (sec)	露光部残膜率 (%)	未露光部残 膜率 (%)
実施例 1	PPI1	5.0	300	DEV-1	30	0	96
実施例 2	PPI1	5.0	300	DEV-2	30	0	95
実施例 3	PPI1	5.0	300	DEV-3	30	0	95
実施例 4	PPI1	5.0	300	DEV-4	30	0	95
実施例 5	PPI1	5.0	300	DEV-5	30	0	88
実施例 6	PPI1	5.0	300	DEV-6	30	0	82
実施例 7	PPI1	5.0	300	DEV-7	30	0	96
比較例 1	PPI1	5.0	300	WAM-1	30	100	100
比較例 2	PPI1	5.0	300	WAM-2	30	100	100
比較例 3	PPI1	5.0	300	WAM-3	30	100	100
比較例 4	PPI1	5.0	300	SAM-1	30	0	38
比較例 5	PPI1	5.0	300	SAM-2	30	0	12
比較例 6	PPI1	5.0	300	SAM-3	30	0	0
比較例 7	PPI1	5.0	300	SAM-4	30	0	0
比較例 8	PPI1	5.0	300	SAM-5	30	0	0
比較例 9	PPI1	5.0	300	SAM-6	60	0	42
比較例 10	PPI1	5.0	300	SAM-7	60	5	55

【0147】

【表6】

表 6

	感光性 ポリイミド	膜厚 (μm)	高照射量 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間 (sec)	露光部残 膜率 (%)	未露光部 残膜率 (%)
比較例 11	PPI1	5.0	300	SAM-8	60	0	56
比較例 12	PPI1	5.0	300	SAM-9	60	0	48
比較例 13	PPI1	5.0	300	ALK-1	30	0	0
比較例 14	PPI1	5.0	300	ALK-2	30	0	0
比較例 15	PPI1	5.0	300	ALK-3	60	0	40

【0148】同濃度 (0.2mol/L) の現像液で比較すると、次のことがわかる。すなわち、本発明の現像液を用いた場合には、露光部残膜 0 で、未露光部残膜が 82~96% と良好な残膜特性を示す (実施例 1~7) のに対し、本発明のアミン化合物より弱塩基性 ($\text{pKb} > 8$) のアミン化合物を使用した現像液では露光部及び未露光部とも溶解せずパターン形成できない (比較例 1~3)。また、本発明のアミン化合物より強塩基性 ($\text{pKb} < 5$) のアミン化合物および無機アルカリ塩を使用した現像液では、未露光部の残膜率が 0~38% と残膜特性が非常に悪い (比較例 4~8、13、14)。さらに、本発明のアミン化合物より強塩基性 ($\text{pKb} < 5$) のアミン化合物及び無機アルカリ塩を使用した現像液を 10 倍程度希釈した場合には、現像時間を長くする (60 sec) とパターンを形成することができる。しかしながら、残膜特性は 40~56% と依然として悪い (比較例 9、11、12、15)。

【0149】この結果から、本発明の現像液を使用することにより、感光性溶解抑制剤添加タイプのポジ型感光性ポリイミドの残膜特性を大幅に改善することができ、高残膜でパターン形成できることが示唆される。

【0150】(5) 解像特性評価

表 7 ないし表 13 に示す感光性ポリイミドの溶液をスピコート法により 4 インチ径のシリコンウェハー上に塗布し、100℃のホットプレート上で 3 分間加熱 (プリベーク) して、膜厚約 5 μm の樹脂層を形成した (ターリーステップにより初期膜厚を測定)。次に、露光装置 (キャノン社製: PLA-501FA) により、解像特性評価用石英マスクを介して前記樹脂層の表面に露光を施した。

【0151】この後、前記シリコンウェハーを表 7 ないし表 13 に示した現像液中に 40~120 秒間浸漬し、更に 20 秒間水洗した。最後に窒素エアガンで樹脂層を乾燥し、ポリイミド前駆体パターン膜を作製した (実施

例 8～66 及び比較例 16～69)。

【0152】ターリーステップにより露光部及び未露光部の膜厚を測定した。さらに、形成されたパターン膜の断面を、電子顕微鏡 (SEM) により観察した。この特

性試験の結果を表 7 ないし表 13 に示す。

【0153】

【表 7】

表 7

	感光性 ポリイミド	膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間 (sec)	解像特性 (μm)	未露光部 残膜率 (%)
実施例 8	PPI1	5.0	180	DEV-8	60	5.0	96
実施例 9	PPI1	5.0	180	DEV-9	60	5.5	95
実施例 10	PPI1	5.0	180	DEV-10	60	7.0	88
実施例 11	PPI1	5.0	180	DEV-11	60	8.0	82
実施例 12	PPI2	5.0	160	DEV-8	60	5.0	95
実施例 13	PPI2	5.0	160	DEV-9	60	5.5	95
実施例 14	PPI2	5.0	160	DEV-10	60	7.0	86
実施例 15	PPI2	5.0	160	DEV-11	60	8.0	80
実施例 16	PPI3	4.8	140	DEV-12	40	4.0	96
実施例 17	PPI3	4.8	140	DEV-13	40	4.5	96
実施例 18	PPI3	4.8	140	DEV-14	40	5.0	89
実施例 19	PPI3	4.8	140	DEV-15	40	6.0	83
実施例 20	PPI4	5.1	160	DEV-8	60	4.5	95
実施例 21	PPI4	5.1	160	DEV-9	60	5.0	95
実施例 22	PPI4	5.1	160	DEV-10	60	6.0	85
実施例 23	PPI4	5.1	160	DEV-11	60	8.0	80
実施例 24	PPI5	4.8	140	DEV-12	40	4.0	97
実施例 25	PPI5	4.8	140	DEV-13	40	4.5	95

【0154】

【表 8】

表 8

	感光性 ポリイミド	膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間 (sec)	解像特性 (μm)	未露光部 残膜率 (%)
実施例 26	PPI5	4.8	140	DEV-14	40	5.0	88
実施例 27	PPI5	4.8	140	DEV-15	40	6.0	81
実施例 28	PPI6	5.2	160	DEV-12	40	5.0	96
実施例 29	PPI6	5.2	160	DEV-13	40	5.5	96
実施例 30	PPI6	5.2	160	DEV-14	40	7.0	89
実施例 31	PPI6	5.2	160	DEV-15	40	8.0	83
実施例 32	PPI7	4.9	140	DEV-12	60	4.0	95
実施例 33	PPI7	4.9	140	DEV-13	60	4.5	95
実施例 34	PPI7	4.9	140	DEV-14	60	5.0	88
実施例 35	PPI7	4.9	140	DEV-15	60	6.0	82
実施例 36	PPI8	5.0	180	DEV-8	60	5.0	96
実施例 37	PPI8	5.0	180	DEV-9	60	5.5	95
実施例 38	PPI8	5.0	180	DEV-10	60	7.0	88

【0155】

【表 9】

表 9

	感光性ポリイミド	膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間 (sec)	解像特性 (μm)	未露光部残膜率 (%)
実施例 39	PPI9	5.0	160	DEV-8	60	5.0	95
実施例 40	PPI9	5.0	160	DEV-9	60	5.5	95
実施例 41	PPI9	5.0	160	DEV-10	60	7.0	87
実施例 42	PPI10	4.8	140	DEV-12	40	4.0	95
実施例 43	PPI10	4.8	140	DEV-13	40	4.5	95
実施例 44	PPI10	4.8	140	DEV-14	40	5.0	85
実施例 45	PPI11	5.1	160	DEV-8	60	4.5	96
実施例 46	PPI11	5.1	160	DEV-9	60	5.0	95
実施例 47	PPI11	5.1	160	DEV-10	60	6.0	88
実施例 48	PPI12	4.9	140	DEV-12	40	4.0	95
実施例 49	PPI12	4.9	140	DEV-13	40	4.5	95
実施例 50	PPI12	4.9	140	DEV-14	40	5.0	86
実施例 51	PPI13	4.8	140	DEV-12	40	4.5	94
実施例 52	PPI13	4.8	140	DEV-13	40	5.0	94
実施例 53	PPI14	5.1	160	DEV-8	60	5.0	92
実施例 54	PPI14	5.1	160	DEV-9	60	6.0	92
実施例 55	PPI15	4.9	140	DEV-12	60	4.5	95

【0156】

【表10】

表 10

	感光性ポリイミド	膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間 (sec)	解像特性 (μm)	未露光部残膜率 (%)
実施例 56	PPI15	4.9	140	DEV-13	60	5.0	94
実施例 57	PPI16	4.8	140	DEV-12	40	4.5	95
実施例 58	PPI16	4.8	140	DEV-13	40	5.0	94
実施例 59	PPI17	5.1	160	DEV-8	60	5.0	92
実施例 60	PPI17	5.1	160	DEV-9	60	6.0	91
実施例 61	PPI18	4.9	140	DEV-12	60	4.5	94
実施例 62	PPI18	4.9	140	DEV-13	60	5.0	94
実施例 63	PPI19	4.8	140	DEV-12	40	4.0	95
実施例 64	PPI19	4.8	140	DEV-13	40	4.5	95
実施例 65	PPI20	4.9	140	DEV-12	60	4.0	96
実施例 66	PPI20	4.9	140	DEV-13	60	4.5	95
比較例 16	PPI1	5.0	180	SAM-6	60	>30	42
比較例 17	PPI1	5.0	180	SAM-8	60	25	56
比較例 18	PPI1	5.0	180	SAM-9	60	>30	48
比較例 19	PPI1	5.0	180	ALK-3	60	>30	40
比較例 20	PPI2	5.0	160	SAM-6	60	>30	35
比較例 21	PPI2	5.0	160	SAM-8	60	30	52

【0157】

【表11】

表 1 1

	感光性 ポリイミド	膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間(sec)	解像特性 (μm)	未露光部 残膜率(%)
比較例 22	PPI2	5.0	160	SAM-9	60	>30	42
比較例 23	PPI2	5.0	160	ALK-3	60	>30	36
比較例 24	PPI3	4.8	140	SAM-6	80	25	56
比較例 25	PPI3	4.8	140	SAM-8	80	20	66
比較例 26	PPI3	4.8	140	SAM-9	80	20	60
比較例 27	PPI3	4.8	140	ALK-3	80	30	52
比較例 28	PPI4	5.1	160	SAM-6	60	>30	44
比較例 29	PPI4	5.1	160	SAM-8	60	30	54
比較例 30	PPI4	5.1	160	SAM-9	60	>30	50
比較例 31	PPI4	5.1	160	ALK-3	60	>30	42
比較例 32	PPI5	4.8	140	SAM-6	80	25	58
比較例 33	PPI5	4.8	140	SAM-8	80	20	62
比較例 34	PPI5	4.8	140	SAM-9	80	20	60
比較例 35	PPI5	4.8	140	ALK-3	80	30	52
比較例 36	PPI6	5.2	160	SAM-6	80	30	51
比較例 37	PPI6	5.2	160	SAM-8	80	30	58
比較例 38	PPI6	5.2	160	SAM-9	80	30	55
比較例 39	PPI6	5.2	160	ALK-3	80	30	50

【0158】

【表 1 2】

表 1 2

	感光性 ポリイミド	膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間(sec)	解像特性 (μm)	未露光部 残膜率(%)
比較例 40	PPI7	4.9	140	SAM-6	120	25	55
比較例 41	PPI7	4.9	140	SAM-8	120	20	62
比較例 42	PPI7	4.9	140	SAM-9	120	20	60
比較例 43	PPI7	4.9	140	ALK-3	120	30	52
比較例 44	PPI8	5.0	180	SAM-6	60	>30	40
比較例 45	PPI8	5.0	180	SAM-8	60	30	51
比較例 46	PPI9	5.0	160	SAM-6	60	>30	33
比較例 47	PPI9	5.0	160	SAM-8	60	30	50
比較例 48	PPI10	4.8	140	SAM-6	80	30	55
比較例 49	PPI10	4.8	140	SAM-8	80	25	62
比較例 50	PPI11	5.1	160	SAM-6	60	>30	40
比較例 51	PPI11	5.1	160	SAM-8	60	30	52
比較例 52	PPI12	4.9	140	SAM-6	80	30	50
比較例 53	PPI12	4.9	140	SAM-8	80	30	57
比較例 54	PPI13	4.8	140	SAM-6	80	30	48
比較例 55	PPI13	4.8	140	SAM-8	80	30	56

【0159】

【表 1 3】

表 13

	感光性 ポリイミド	膜厚 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	現像液	現像時間 (sec)	解像特性 (μm)	未露光部 残膜率(%)
比較例 56	PPI14	5.1	160	SAM-6	60	>30	38
比較例 57	PPI14	5.1	160	SAM-8	60	30	49
比較例 58	PPI15	4.9	140	SAM-6	80	30	50
比較例 59	PPI15	4.9	140	SAM-8	80	30	55
比較例 60	PPI16	4.8	140	SAM-6	80	30	50
比較例 61	PPI16	4.8	140	SAM-8	80	30	57
比較例 62	PPI17	5.1	160	SAM-6	60	>30	41
比較例 63	PPI17	5.1	160	SAM-8	60	30	50
比較例 64	PPI18	4.9	140	SAM-6	80	30	52
比較例 65	PPI18	4.9	140	SAM-8	80	30	57
比較例 66	PPI19	4.8	140	SAM-6	80	30	56
比較例 67	PPI19	4.8	140	SAM-8	80	25	60
比較例 68	PPI20	4.9	140	SAM-6	80	30	61
比較例 69	PPI20	4.9	140	SAM-8	80	25	65

【0160】本発明の現像液を使用した場合（実施例 8～66）は、何れも 80～97%の高残膜率で 4.0～8.0 μm のライン及びスペースの微細なポジ型パターンを形成できる。これに対して、本発明のアミン化合物より強塩基性（ $\text{pKb} < 5$ ）のアミン化合物及び無機アルカリ塩を使用した現像液を使用した場合には、比較例 16～69に示されているように、残膜率が 33～66%で解像特性も 20 μm 以上と微細なパターンは形成できなかった。

【0161】この結果から、本発明の現像液を使用することにより、感光性溶解抑制剤添加タイプのポジ型感光性ポリイミドの解像特性を大幅に改善することができ、高残膜で高解像のパターン形成できることが示唆される。

【0162】（6）電子部品の試作
更に、本発明のポリイミド膜パターン形成方法を用い、図 1～図 4に示す各種の電子部品の試作した。

【0163】図 1は本発明のパターン形成方法により形成されたポリイミド膜パターンからなるパッシベーション膜を有する半導体素子の断面図である。ここでは実施例 PPI5の感光性ポリイミド材料を用い、以下のようにしてパターン形成されたポリイミド膜をパッシベーション膜として用いた。

【0164】まず、PNP型トランジスタが構成され、その上に熱酸化膜及び電極が形成されたシリコン基板上に、スピンコート法により感光性ポリイミド材料を塗布し、100℃で10分間ブリークして膜厚約 8 μm の樹脂層を形成した。次に、露光装置（キャノン社製：PLA-501FA）により、前記樹脂層の表面上を石英マスクを介して 300 mJ/cm^2 の照射量で露光を施した。この後、前記シリコン基板を本発明の現像液（3wt% N-メチルイミダゾール水溶液）に 60秒間浸漬し、更に 20秒間水洗した。最後に窒素エアガン

で樹脂層を乾燥し、プログラムオープンで、窒素ガス雰囲気下、150℃で1時間、250℃で1時間、350℃で1時間加熱してポリイミドパターン膜を形成した。

【0165】図 1において、タブ 13上に配置された LSI チップ 11の上には、ボンディングパッド 12が設けられ、更にパターニングされたポリイミド膜からなるパッシベーション膜 14が形成されている。尚、LSI チップ 11上のボンディングパッド 12は、ボンディングワイヤ 15によりリードフレーム 16と接続されており、これらは封止剤 17で封止されている。

【0166】本発明のパターン形成方法により得られるポリイミド膜パターンを前記パッシベーション膜 14に用いれば、高信頼性の半導体素子が得られ、製造工程における不良もほとんどない。しかも、PEP工程が不要であるために製造プロセスは簡素化され、安全面等の問題も何等伴わない。

【0167】図 2は本発明のパターン形成方法により形成されたポリイミド膜パターンからなる層間絶縁膜を有するマルチチップモジュールの一部を表す断面図である。ここでは PPI3の感光性ポリイミド材料を用い、前述と同様の方法でパターン形成されたポリイミド膜を層間絶縁膜として用いた。

【0168】図 2において、シリコン基板 21上には熱酸化膜 22が形成されている。この熱酸化膜 22上には、銅配線 23、ポリイミド膜からなる層間絶縁膜 24、銅配線 25及びポリイミド膜からなる層間絶縁膜 26が順次形成されている。更に、上層の層間絶縁膜 26の一部にコンタクトホールが開口され、銅配線 23に接続する Pb/Sn 電極 27及び BLM (Ball Limiting Metallization) 28が形成されている。

【0169】上記の層間絶縁膜 24及び 26は感光性ポリイミドをスピンコートした後に硬化して形成するので、銅配線による段差を大幅に緩和して平坦化でき、高

信頼性の配線構造を得ることができる。

【0170】図3は本発明のパターン形成方法により形成されたポリイミド膜パターンからなるポリマーコア層を有する埋め込み型光導波路の断面図である。ここでは PPI7 の感光性ポリイミド材料を用い、前述と同様の方法でパターン形成されたポリイミド膜をポリマーコア層として用いた。

【0171】図3において、シリコン基板 31 上には PAA8 の熱硬化膜からなる下部クラッド層 32 が形成されている。この下部クラッド層 32 上には、ポリマーコア層 33 及び PAA8 の硬化膜からなる上部クラッド層 34 が順次形成されている。

【0172】上記のポリマーコア層は、本発明のポリイミド膜パターン形成方法を用いることにより簡便かつ正確に形成できるので、PEP 工程が不要で生産性が向上するという利点が得られる。

【0173】図4は本発明のパターン形成方法により形成されたポリイミド膜パターンからなる層間絶縁膜を有する多層配線部の半導体素子の断面図である。ここでは実施例 PPI3 の感光性ポリイミド材料を用い、前述と同様の方法でパターン形成されたポリイミド膜を層間絶縁膜として用いた。

【0174】図4において、素子部 47 が形成されたシリコン基板 41 表面には熱酸化膜 42 が形成されている。この熱酸化膜 42 の一部にコンタクトホールが開口され、その上に 1 層目の A1 配線 43 が形成されている。この A1 配線 43 上にポリイミド膜からなる層間絶縁膜 44 が形成されている。この層間絶縁膜 44 の一部にコンタクトホールが開口され、その上に 1 層目の A1 配線 43 と接続する 2 層目の A1 配線 45 が形成されている。この A1 配線 45 上に更にポリイミド膜からなる層間絶縁膜 46 が形成されている。

【0175】上記の層間絶縁膜 44 は感光性ポリイミドをスピコートした後硬化して形成するので、表面の段差を緩和して平坦化した状態で多層の A1 配線を形成することができ、高信頼性の配線構造を得ることができる。

【0176】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明の感光性ポリイミド用現像液は、感光性溶解抑制剤添加タイプの感光性ポリイミドの解像特性及び残膜特性を大幅に改善することができ、感光性ポリイミドの現像工程に本発明の感光性ポリイミド用の現像液を使用することにより、高残膜で高解像のポリイミド膜パターンを形成できるなどの優れた効果を有する。

【0177】更に、本発明のポリイミド膜パターン形成方法によりポリイミド膜パターンを基板表面に形成することにより、シリコン基板やガラス基板などの素子表面上に変質部分の無い、解像性、耐熱性、密着性に優れたポリイミド膜を絶縁部材、保護膜部材、液晶素子部材ま

たは光学素子部材として具備し、信頼性の高い電子部品を提供でき、特に LSI の配線絶縁膜、LSI の耐湿保護膜、LSI の α 線遮断膜、半導体のバッシベーション膜、マルチチップモジュールの配線絶縁膜、薄膜磁気ヘッドの配線絶縁膜、磁気バブルメモリー素子の配線絶縁膜、光学素子、液晶素子などに有用であるなどの、顕著な効果を有する。

【0178】また、本発明の電子部品は、シリコン基板やガラス基板などの素子表面上に変質部分の無い、解像性、耐熱性、密着性に優れたポリイミド膜を絶縁部材、保護膜部材、液晶素子部材及び光学素子部材として具備し、信頼性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパターン形成方法により形成されたポリイミド膜パターンからなるバッシベーション膜を有する半導体素子の断面図。

【図2】本発明のパターン形成方法により形成されたポリイミド膜パターンからなる層間絶縁膜を有するマルチチップモジュールの断面図。

【図3】本発明のパターン形成方法により形成されたポリイミド膜パターンからなるポリマーコア層を有する光導波路の断面図。

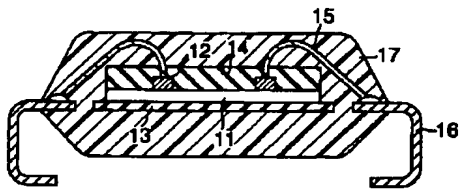
【図4】本発明のパターン形成方法により形成されたポリイミド膜パターンからなる層間絶縁膜を有する多層配線構造の半導体素子の断面図。

【符号の説明】

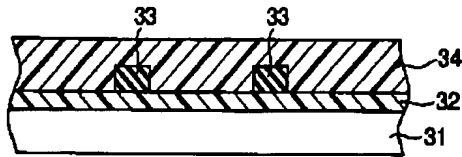
- 11…LSIチップ
- 12…ボンディングパッド
- 13…タブ
- 14…バッシベーション膜
- 15…ボンディングワイヤ
- 16…リードフレーム
- 17…封止剤
- 21…シリコン基板
- 22…熱酸化膜
- 23…銅配線
- 24…層間絶縁膜
- 25…銅配線
- 26…層間絶縁膜
- 27…Pb/Sn電極
- 28…BLM (Ball Limiting Metallization)
- 31…シリコン基板
- 32…下部クラッド層
- 33…ポリマーコア層
- 34…上部クラッド層
- 41…シリコン基板
- 42…熱酸化膜
- 43…1層目A1配線
- 44…層間絶縁膜
- 45…2層目A1配線

46…層間絶縁膜

【図1】

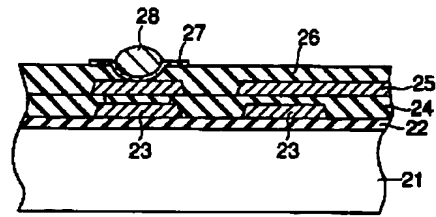


【図3】

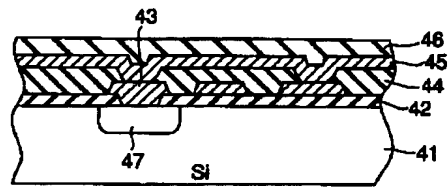


47…素子部

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号
G 0 3 F 7/022	6 0 1
7/037	5 0 1
7/40	5 0 1
H 0 1 L 21/027	

F I	テ-マ-ド* (参考)
G 0 3 F 7/022	6 0 1
7/037	5 0 1
7/40	5 0 1
H 0 1 L 21/30	5 6 9 E

(72) 発明者 真竹 茂
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 御子柴 智
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内